

N° D'ORDRE :
32

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean **RIBÉREAU-GAYON**

Ingénieur chimiste.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES OXYDATIONS ET RÉDUCTIONS
DANS LES VINS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le samedi 28 novembre 1931 devant la Commission d'examen.

JURY :

<i>Président.....</i>	MM. RICHARD, professeur.
<i>Examineurs...</i>	{ MERCIER, professeur.
	{ GENEVOIS, maître de conférences.

BORDEAUX

IMPRIMERIE GOUNOUILHOU

57, RUE DES TROIS-CONILS, 57

1931

N° D'ORDRE :

32

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean RIBÉREAU-GAYON

Ingénieur chimiste.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES OXYDATIONS ET RÉDUCTIONS
DANS LES VINS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le samedi 28 novembre 1931 devant la Commission d'examen.

JURY :

<i>Président.....</i>	MM. RICHARD, professeur.
<i>Examineurs... {</i>	MERCIER, professeur.
	GENEVOIS, maître de conférences.

BORDEAUX

IMPRIMERIE GOUNOUILHOU

57, RUE DES TROIS-CONILS, 57

1931

UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

FACULTÉ DES SCIENCES

MM.

<i>Doyen</i>	DUPONT	Chimie industrielle.
<i>Doyens honoraires</i> ...	PADÉ	Recteur de l'Académie de Dijon.
	PICART	Astronomie.
	COUSIN	Calcul infinitésimal.
<i>Professeurs honoraires</i> ...	BÉNARD .	
	VÈZES .	
<i>Professeurs</i> ...	COUSIN	Calcul infinitésimal.
	SAUVAGEAU .	Botanique.
	PICART	Astronomie.
	DEVAUX	Physiologie végétale.
	GUINCHANT .	Physique générale.
	RICHARD ...	Chimie organique.
<i>Professeurs</i> ...	CHAINED	Anatomie comparée et Embryogénie.
	BOUNHIOL ...	Zoologie et Physiologie animale.
	TROUSSET ...	Mécanique rationnelle.
	MERCIER ...	Physique expérimentale.
	DAGUIN	Géologie et Minéralogie.
	DAURE	Physique.
<i>Professeur sans chaire</i> ...	FEYTAUD	Zoologie.
<i>Maîtres de conférences</i> ...	GENEVOIS ...	Chimie physiologique.
	KIRRMANN ..	Chimie.
<i>Maître de conf. adjoint</i> .	ARRIVAUT .	
<i>Secrétaire</i> ...	ARTIGUELONG .	



A LA MÉMOIRE DE MON GRAND-PÈRE

ULYSSE GAYON



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548422_0047

A MONSIEUR JEAN CALVET

PREMIÈRE THÈSE

**Contribution à l'étude
des oxydations et réductions dans les vins.**

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

DES

OXYDATIONS ET RÉDUCTIONS DANS LES VINS

INTRODUCTION

On sait depuis les expériences de Berthelot [2] et de Pasteur [39] que le vin est très avide d'oxygène, que ce gaz intervient constamment au cours des soins et manipulations et que cette intervention est une condition nécessaire du vieillissement.

On connaît aussi le rôle essentiel joué par l'oxygène dans la plupart des maladies ou accidents : sa présence est nécessaire au développement des ferments aérobies, à la casse distasique, à la casse ferrique, à l'évent, à la madérisation; elle gêne, au contraire, les fermentations anaérobies, les casses par réduction.

Sur ces bases on a essayé d'utiliser l'oxygène sous diverses formes pour vieillir ou stabiliser les vins plus rapidement que dans la pratique courante; d'autre part on a été de tout temps amené à régler son action et en particulier à la modérer par l'acide sulfureux.

Ces actions de l'oxygène qui aboutissent à un développement normal ou à des accidents, ou qui constituent des traitements, ne sont très souvent connues que dans leur ensemble. Par exemple :

— Le fût de bois et l'aération lente qu'il entraîne sont nécessaires au vieillissement normal et à l'amélioration.

— Le contact de l'air provoque l'évent et une perte de qualité, parfois l'acescence.

— Le soutirage à l'air est en général favorable au développement des vins blancs, nuisible à celui des vins rouges.

— Dans les vins qui se troublent et précipitent au contact de l'air, une addition d'acide sulfureux retarde ou empêche cet accident.

— Le traitement par l'oxygène provoque un vieillissement apparent.

La pratique séculaire qui utilise ces relations d'ailleurs incontestables et infiniment précieuses puisqu'elles ont permis la réalisation des grands vins, ne connaît que l'ensemble de chacun de leurs deux termes : ensemble de conditions mal déterminées et ensemble de résultats mal déterminés ; elle ignore tout des mécanismes.

Il suffit à l'empirisme de savoir qu'on obtient en général un bon vin en le logeant dans des fûts de bois, en évitant le contact permanent de l'air, en brûlant du soufre dans les fûts, etc. ; et il considère que les accidents ou les développements imparfaits qu'il rencontre n'obéissent à aucune loi et par conséquent sont inévitables.

Il serait d'un grand intérêt théorique et pratique de connaître le mécanisme intime des actions de l'oxygène, de parvenir à séparer, à déterminer et à mesurer, si possible, dans chacune des relations établies par l'empirisme, les différentes conditions et les différents résultats, d'établir entre leurs deux termes des relations plus simples, plus nombreuses et plus précises. On pourrait ainsi toujours, dans toutes les circonstances, réaliser les conditions reconnues favorables et écarter les conditions reconnues nuisibles. La connaissance du mécanisme des oxydations, phénomènes essentiels du développement des vins, faciliterait beaucoup la solution des problèmes que pose la technique des vins, des vins fins en particulier.

Ces problèmes se résument ainsi :

— Etre maître, dans le cadre de la pratique courante, de conduire à coup sûr un vin au stade de développement désiré ou à telle stabilisation, en écartant tout accident, toute déviation dans cette évolution ; lui permettre d'atteindre la qualité maximum dont il est capable de par son origine.

— Essayer d'obtenir les mécanismes favorables, c'est-à-dire de réaliser leurs conditions par des méthodes moins longues, moins onéreuses et plus sûres que celles de la pratique courante.

— Prévoir ce qui se passera, par exemple le développement ultérieur du bouquet ou la tenue en bouteilles, d'après ce que l'on constate.

— En résumé, conduire rationnellement la conservation et le développement des vins.

Il est bien entendu que les facteurs de la qualité d'un vin résident essentiellement dans son origine et que la réalisation, à partir d'une origine médiocre, d'une haute qualité organoleptique, avec tout ce qu'elle suppose de complexité chimique et physico-chimique, apparaît comme une impossibilité absolue. Le rôle du technicien est simplement de placer le vin dans des conditions qui lui permettent d'atteindre la qualité maximum autorisée par son origine, d'écarter tous les facteurs qui tendent à s'y opposer. C'est dans cet esprit qu'a été exécuté le présent travail.

Le problème posé est donc celui-ci :

Un vin et l'air étant en contact dans des circonstances diverses pendant un temps plus ou moins long (conditions), il y a dissolution, combinaison progressive avec certains éléments, directe ou par des composés

intermédiaires ou sous des influences catalytiques (réactions), pour aboutir en définitive à un vin plus ou moins différent du premier (résultats).

Le problème posé sous cette forme d'ensemble est très étendu et très complexe, parce que le vin contient des substances de constitution chimique inconnue ou mal connue et parce que certaines des substances essentielles sont à doses infimes. Nous ne prétendons pas le résoudre complètement mais seulement apporter une modeste contribution à l'étude de quelques-uns de ses éléments : préciser les conditions de la pratique, déterminer les corps qui s'oxydent, les substances intermédiaires, rechercher certains mécanismes dans des conditions expérimentales données; voir comment ces mécanismes s'incorporent dans l'évolution habituelle des vins.

Précisons la manière dont nous allons aborder ce problème.

Lorsqu'un vin entre en contact avec l'air atmosphérique, deux phénomènes physiques sont susceptibles d'entrer en jeu : une dissolution dans le vin des gaz de l'air et une évaporation dans l'atmosphère des éléments volatils du vin.

L'évaporation est très importante dans un vin exposé pendant un temps suffisant au large contact de l'atmosphère, dans un bécber, par exemple; en particulier la teneur en alcool diminue de plusieurs degrés en vingt-quatre heures. L'évaporation, à part le dégagement de gaz carbonique, est au contraire infime dans un flacon bouché ou non, ou dans lequel on maintient le vide par une aspiration continue avec la trompe.

Lorsqu'on veut étudier le phénomène d'oxydation, il faut évidemment placer le vin dans des conditions où l'évaporation est nulle, par exemple dans un flacon mi-plein et bouché; ou encore on ne lui fait subir qu'un contact rapide avec l'air pendant lequel l'évaporation est tout à fait négligeable.

Dans ces conditions, les contacts du vin et de l'air ont seulement pour résultat de dégager du gaz carbonique, dont les effets offrent peu d'intérêt, et d'introduire :

- d'une part, de l'azote qui reste en dissolution sans subir de combinaison chimique, et dont le rôle a toujours paru nul;

- d'autre part, de l'oxygène qui, immédiatement après sa dissolution, commence à se combiner et disparaît complètement, en quelques jours ou quelques semaines, lorsque le vin est remis à l'abri de l'air.

La seule présence d'oxygène dissous n'a sur les propriétés organoleptiques du vin aucune influence, pas plus que les agitations plus ou moins violentes, comme le montrent des dégustations faites immédiatement après une violente agitation dans l'air.

Par contre, les réactions chimiques qu'engendre la présence d'oxygène dissous entraînent à tous les points de vue des modifications très profondes et très importantes, qui peuvent être rapides ou progressives, définitives ou temporaires.

Il est nécessaire tout d'abord d'étudier le phénomène physique de dissolution de l'oxygène qui précède nécessairement l'oxydation du vin, d'en déterminer l'importance suivant les cas; ce sera l'objet du cha-

pitre II, les chapitres suivants étant consacrés aux phénomènes chimiques.

Nous nous attacherons toujours à étudier quantitativement les phénomènes; aussi le chapitre premier est-il consacré aux méthodes de dosage et aux techniques expérimentales.

Je dédie ce travail à tous mes maîtres; qu'ils daignent recevoir cet humble témoignage de ma reconnaissance bien profonde : M. le Professeur Richard, dont les précieux conseils ne m'ont jamais fait défaut; M. Dubaquié, directeur de la Station œnologique, qui m'a dirigé vers l'œnologie scientifique; M. le Professeur Genevois, auquel je dois de m'être engagé dans les techniques nouvelles et fécondes.

Je prie les chefs de la Maison J. Calvet et C^{ie}, qui ont si bien compris l'efficacité pratique de la recherche scientifique et qui m'ont permis de poursuivre et de publier ce travail, d'accepter l'assurance de mon respectueux dévouement et de ma sincère gratitude.

CHAPITRE PREMIER

MÉTHODES DE DOSAGE

§ I. — DOSAGE DE L'OXYGÈNE EN DISSOLUTION DANS UN VIN

Il nous a été nécessaire, pour traiter un grand nombre de questions, de connaître la quantité d'oxygène qu'un vin tient en dissolution à un moment donné. Aussi avons-nous attaché une grande importance au dosage de l'oxygène dissous, que nous décrirons en premier lieu.

Deux méthodes entièrement différentes ont été utilisées :

a) Une méthode physique comportant l'extraction dans le vide des gaz dissous et leur analyse; elle a servi de contrôle à la seconde, et combinée avec elle, a permis de déceler certains phénomènes.

b) Une méthode chimique basée sur l'oxydation de l'hydrosulfite de soude ($\text{S}^2\text{O}_4\text{Na}^2$) en bisulfite par l'oxygène libre, en présence du carmin d'indigo comme indicateur; cette méthode est de beaucoup la plus pratique.

a) Méthode physique par extraction.

L'extraction des gaz et leur analyse ont été conduites d'une manière très simple :

Le liquide est placé dans un ballon pyrex *A* de 1.000 cc. (fig. 1) fermé

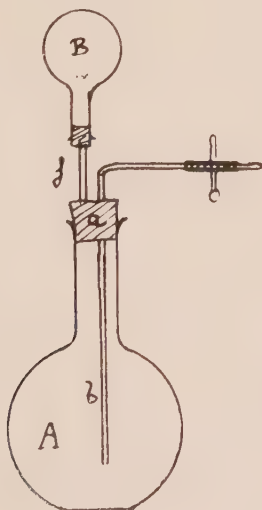


FIG. 1.

sans trace d'air par un bouchon de caoutchouc *a*, percé de deux trous, dont l'un porte un tube coudé *b*; ce tube, rempli de liquide, est fermé

par un petit tuyau de caoutchouc étranglé par une pince de Mohr et terminé par un morceau d'agitateur.

Un ballon pyrex *B* de 500 cc., rempli au tiers d'eau distillée, est muni d'un bouchon de caoutchouc à un trou portant un petit tube de verre *f*. Cette eau est portée un moment à une vive ébullition afin de chasser l'air du ballon; puis le tube *f* est rapidement adapté au ballon *A*.

L'appareil est placé quelques minutes sous un robinet d'eau, ce qui, par condensation de la vapeur, détermine le vide dans le ballon *B* et un commencement de dégagement des gaz dissous, lequel est accéléré en chauffant doucement jusqu'à ébullition tumultueuse; à ce moment, la température est inférieure à 40° si l'opération est conduite assez lentement.

L'appareil est de nouveau porté sous un robinet d'eau, ce qui accélère encore l'ébullition, puis dans une cuve d'eau saturée d'air, dans laquelle le tube *b* est ouvert afin de ramener les gaz à la pression atmosphérique; l'eau rentre dans *A* et une partie du liquide de *A* passe dans *B*; le ballon *B* est détaché et les gaz qu'il contient sont recueillis dans une éprouvette graduée; on les soumet ensuite à l'analyse par le procédé que nous indiquons page 14.

Bien entendu, le dosage du gaz carbonique, très soluble dans l'eau, est impossible par cette méthode. L'oxygène et l'azote, au contraire, ne subissent pas d'absorption sensible, non seulement par l'eau de la cuve qui est saturée, mais par le liquide de *A*, qui, privé de gaz dissous, reste quelques instants en contact avec les gaz recueillis dans *B*, ramenés après ouverture du tube *b* à la pression atmosphérique.

Ce procédé employé au dosage de l'oxygène en dissolution dans l'eau saturée donne des résultats exacts, conformes aux chiffres donnés par les auteurs : 6 cc. par litre d'eau saturée à 20°.

Avec des solutions alcooliques contenant 10 à 16 volumes d'alcool, saturées par agitation dans l'air, les résultats sont identiques : 6 cc. par litre de liquide saturé à 20°, à quelques dixièmes de centimètre cube près. Ce résultat peut surprendre puisque l'oxygène est, à la même pression, environ dix fois plus soluble dans l'alcool que dans l'eau.

Dans les vins saturés, les nombres trouvés sont toujours un peu plus faibles, et d'autant plus que l'extrait sec est plus élevé; dans les vins saturés à 20° la teneur en oxygène dissous est en général comprise entre 5,6 et 6,0 cc. par litre.

REMARQUE. — Nous avons d'abord tout naturellement utilisé, et très exactement, la méthode indiquée par Pasteur dans ses *Etudes sur le vin* [39]; nous avons constaté que si elle donne avec l'eau et les solutions alcooliques des résultats très exacts ceux que l'on obtient avec les vins sont très irréguliers : ils varient du simple au double pour un même échantillon.

La raison en est vraisemblablement la suivante. Le vin contenant des éléments oxydables et d'autant plus rapidement oxydables que la température est plus élevée, il est essentiel que l'extraction et le recueillage des gaz se fassent à une température aussi basse que possible, sinon il y a combinaison d'une fraction variable de l'oxygène. Par exemple, si on essaie d'extraire l'oxygène dissous par simple ébullition à la

pression atmosphérique, on n'en retrouve pas le cinquième, tandis que les résultats sont satisfaisants si on opère avec l'eau ou des solutions alcooliques.

Or, dans la méthode utilisée par Pasteur, si l'extraction des gaz se fait bien dans le vide, leur entraînement dans l'éprouvette est réalisé par ébullition du liquide à la pression atmosphérique, c'est-à-dire à une température de 100 degrés.

b) Méthode chimique par l'hydrosulfite.

Rappelons brièvement le mode opératoire de cette méthode, imaginée par Schützenberger [48] et utilisée par Pasteur dans ses *Etudes sur la bière* [40]. L'appareil est celui de la figure 2.

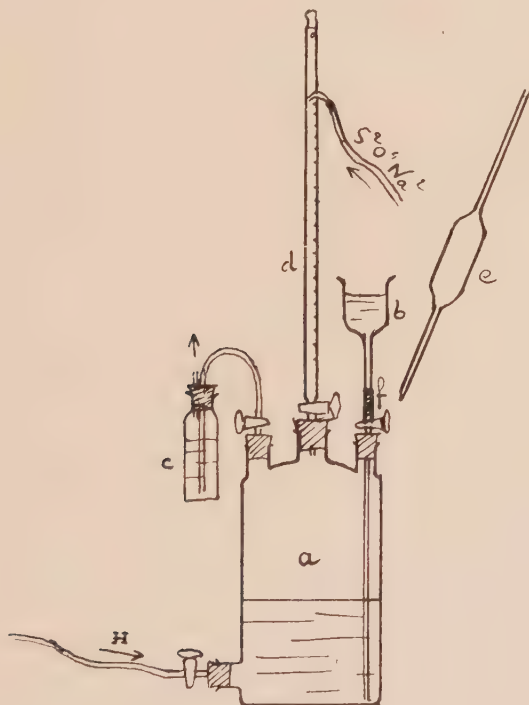


FIG. 2.

On chasse par un courant d'hydrogène l'air du flacon de Woolf de 2 litres *a*, en pyrex de préférence; on verse, dans l'entonnoir *b*, 0,1 à 0,2 gramme de carmin d'indigo, puis on introduit par l'entonnoir *b*, après avoir ouvert le robinet du barboteur *c*, 300 cc. d'eau à 80° qui dissout le carmin d'indigo.

On fait tomber par la burette *d* une solution d'hydrosulfite de sodium à 3 grammes par litre environ, jusqu'au virage complet du bleu au

jaune, virage qui est excessivement net, à une goutte près; à l'aide de la pipette *e* que l'on ajuste, à la place de *b*, au tube de caoutchouc *f*, on introduit 50 cc. d'eau saturée à une température connue par une vive agitation d'une minute dans un égal volume d'air. La couleur redevient bleue, et pour la ramener exactement au jaune il faut verser, en agitant légèrement, *n* cc. de la solution d'hydrosulfite.

De la même manière on introduit 50 cc. du vin étudié, après avoir placé dans le tube *f* le nombre de gouttes d'ammoniaque nécessaires pour neutraliser la majeure partie de l'acidité; l'oxygène que contient cette prise de vin exige *n'* cc. d'hydrosulfite. Puis une nouvelle prise d'eau identique à la première exige *n''* cc.; *n''* peut être un peu plus grand que *n* si le titre de la solution d'hydrosulfite a baissé dans l'intervalle (l'addition d'acide sulfureux lui donne beaucoup de stabilité); on prend pour la quantité d'hydrosulfite correspondant à 50 cc. d'eau la moyenne de *n* et *n''*. On peut verser une prise d'un autre échantillon de vin et effectuer en suivant, sans vider l'appareil, plusieurs déterminations, 6 environ.

Ceci dit, on connaît, en fonction de la température à laquelle a été effectuée la saturation de l'eau, le volume d'oxygène *V*, mesuré à 0° et 760 millimètres, contenu dans un litre de cette eau saturée, soit : 7,2 cc. à 10°, 6,5 cc. à 15°, 6,0 cc. à 20°, 5,7 cc. à 25°. De *V* on déduit le volume d'oxygène, mesuré à 0° et 760 millimètres, contenu dans un litre de vin ou de la solution étudiée, soit :

$$\frac{2n'}{n + n''} V.$$

Cette méthode rapide et sûre demande cependant quelques précautions pour éviter toute rentrée d'air dans l'appareil au moment de l'introduction des prises, et pour éviter la diffusion de l'oxygène des prises dans l'atmosphère d'hydrogène du flacon, difficulté qui pourrait résulter d'une trop vive agitation de l'appareil. La méthode est applicable aux vins rouges grâce à la dilution importante qu'ils subissent dans l'appareil, mais on ne peut effectuer avec eux qu'un ou deux dosages sans renouveler le liquide.

Les résultats obtenus, qui seront toujours exprimés en volume, ne diffèrent pas pour plusieurs dosages successifs sur un même liquide de plus de 1 à 2 p. 100, et sont donc très constants.

Appliquée aux solutions alcooliques, cette méthode donne des résultats un peu faibles, mais l'erreur est toujours la même pour une même concentration en alcool et une même teneur en oxygène dissous; par exemple dans des solutions contenant 10 à 16 volumes d'alcool, saturée dans l'air à 20°, on trouve 5,5 cc. au lieu de 6 par extraction; d'une manière générale le chiffre donné par l'hydrosulfite est trop faible de 9 p. 100 de sa valeur.

Dans les vins saturés, l'alcool apporte évidemment cette même influence; on doit par conséquent trouver, dans les vins saturés à 20°, 5,1 à 5,5 cc suivant les vins, au lieu de 5,6 à 6,0 par extraction (p. 10). C'est exactement ce que l'on observe lorsqu'on sature des vins maintenus pendant très longtemps à l'abri de l'air.

En dehors de ce cas, les chiffres sont toujours supérieurs à 5,5. On trouve jusqu'à 7, et même au-dessus au cours des oxydations, pendant lesquelles les vins contiennent des corps oxydants qui agissent comme l'oxygène dissous sur le carmin d'indigo décoloré par l'hydrosulfite (chap. IV).

Si ces vins sont privés, par un repos suffisant à l'abri de l'air, en même temps que de l'oxygène dissous, de la majeure partie de ces corps oxydants (cas des vins en fûts ou en bouteilles depuis quelques semaines), les chiffres donnés par le dosage hydrosulfite sont alors compris entre 5,5 et 5,8 cc. Ces vins, quoique privés d'oxygène, bleuissent le liquide de l'appareil servant au dosage grâce aux traces de corps oxydants qu'ils contiennent encore, et nécessitent de petites quantités d'hydrosulfite, correspondant à quelques dixièmes de centimètre cube d'oxygène par litre.

Seuls les vins qui ne contiennent aucune trace de ces corps oxydants donnent effectivement par le dosage hydrosulfite des chiffres inférieurs à 5,5 cc.

Ces faits se préciseront plus loin. Dès maintenant il faut retenir les points suivants :

— Les résultats obtenus dans plusieurs dosages successifs sur un même échantillon sont très constants.

— Toute teneur en oxygène obtenue par la méthode hydrosulfite dans une solution alcoolique ou un vin contenant 10 à 16 volumes d'alcool doit être augmentée de 9 p. 100.

— Les vins contiennent très souvent de faibles quantités de corps oxydants que la méthode hydrosulfite dose en même temps que l'oxygène; nous apprendrons au chapitre IV à doser séparément, à l'aide de l'hydrosulfite, l'oxygène dissous et ces corps oxydants.

— Aucun des éléments du vin, autre que l'oxygène dissous, l'alcool et ces corps oxydants, n'intervient dans le dosage, comme l'ont montré des additions de ces éléments au moment du dosage, qui n'ont jamais modifié les résultats aussi peu que ce soit.

§ II. — DÉTERMINATION DE LA QUANTITÉ D'OXYGÈNE ABSORBÉ PAR UN VIN PENDANT UN CERTAIN TEMPS D'EXPOSITION A L'AIR

Le dosage de l'oxygène en dissolution dans un vin à un moment donné (§ I) permettra en particulier de suivre la vitesse de dissolution de l'oxygène dans un vin exposé à l'air un temps assez court pour que la combinaison de cet oxygène reste insensible pendant ce temps, ou encore de suivre la vitesse de combinaison de l'oxygène dissous dans un vin placé à l'abri de l'air après cette dissolution. Autrement dit il permettra de suivre les phénomènes lorsqu'il n'y aura pas simultanément dissolution et combinaison.

Mais lorsqu'un vin demeure longtemps exposé à l'air, la dissolution et la combinaison de l'oxygène sont simultanées, de telle sorte que le dosage de l'oxygène dissous ne donne aucune indication. On ne peut alors connaître la quantité d'oxygène absorbé qu'en déterminant la

quantité d'oxygène qui disparaît de l'atmosphère en contact avec le vin.

Cette détermination peut être effectuée de deux manières :

a) Par l'analyse des gaz, qui permet de connaître à un moment donné la diminution de la teneur en oxygène de l'air en contact avec le vin et par conséquent la quantité d'oxygène combinée au vin; elle donne en même temps la quantité de gaz carbonique formé ;

b) Par la méthode manométrique, permettant de suivre, en fonction du temps, l'absorption d'oxygène ou le dégagement de gaz carbonique grâce aux variations de pression qui en résultent.

a) Analyse des gaz.

Nous allons signaler le procédé que nous utilisons pour l'analyse des mélanges de gaz, procédé très simple et ne nécessitant aucun matériel spécial de la même manière que celui que nous avons décrit pour l'extraction des gaz dissous.

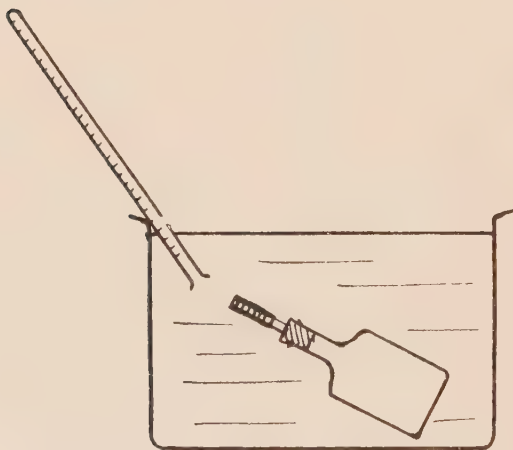


FIG. 3.



FIG. 4.

Des flacons absorbeurs sont réalisés à l'aide de simples flacons de 250 cc. (fig. 3) munis d'un bouchon de caoutchouc et d'un tube de verre de 9 millimètres de diamètre extérieur et de 7 à 8 millimètres de diamètre intérieur (il est d'ailleurs encore mieux d'utiliser les flacons de la figure 4); on adapte à ce tube un petit morceau de feuille anglaise assez épaisse. Un de ces flacons contient de la potasse, un autre du pyrogallate de potassium.

L'éprouvette à gaz graduée dans laquelle les gaz ont été recueillis est enfoncée dans une cuve à eau, dont les gaz prennent la température; la lecture du volume est faite à la pression atmosphérique en soulevant l'éprouvette jusqu'à égalité des niveaux intérieur et extérieur.

L'absorbant à potasse, absolument plein, est ensuite adapté, sous la

cuve à eau (fig. 3), à l'extrémité de l'éprouvette à gaz. En renversant l'ensemble, les gaz montent dans le flacon où le gaz carbonique est absorbé par une rapide agitation (fig. 5). En renversant encore l'appareil les gaz reviennent dans le tube qui est séparé sous la cuve à eau; une nouvelle lecture est faite. On opère de la même manière pour l'absorption de l'oxygène. On peut se servir longtemps du même flacon sans renouveler le liquide.



FIG. 5.

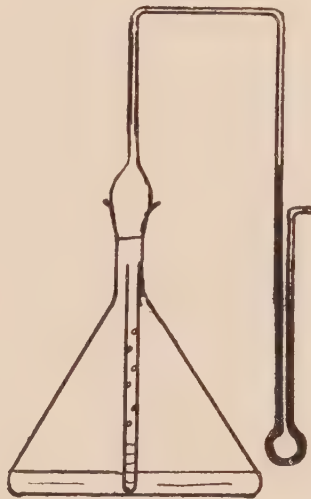


FIG. 6.

Ce procédé, rapide et sûr, donne des résultats très exacts, comme on peut le vérifier par des analyses d'air, qui donnent 20,8 à 21 p. 100 d'oxygène.

b) Méthode manométrique.

Les méthodes manométriques ont été utilisées toutes les fois qu'il a été possible parce qu'elles ont le grand avantage de suivre l'absorption d'oxygène en fonction du temps.

La technique très sensible de Warburg, introduite en France par MM. Aubel et Genevois [21], a été utilisée notamment pour la recherche des substances oxydables du vin et la détermination des quantités totales d'oxygène que les vins peuvent combiner.

Pour des déterminations d'une durée supérieure à quelques heures, nous avons utilisé des flacons de forme plate, de 250 cc. environ (fig. 6) dont le bouchon émeri porte, directement soudé, un manomètre à mercure. On introduit dans le flacon un petit tube contenant de la potasse et destiné à absorber le gaz carbonique, afin que les variations de la pression ne dépendent que des variations de la teneur en oxygène de l'atmosphère. Lorsqu'on veut déterminer en même temps la quantité de gaz carbonique dégagé, des lectures doivent être effectuées parallèlement sur un deuxième flacon ne contenant pas de tube absorbant.

Si le rapport du volume de liquide au volume de gaz contenu dans le flacon manométrique est égal à 1,33 une dépression de 1 millimètre correspond exactement à une absorption de 1 cc. d'oxygène par litre de liquide. Les variations barométriques et thermométriques entre les diverses lectures sont compensées à l'aide des lectures faites sur un flacon témoin contenant la même proportion de solution alcoolique. Le calcul montre aisément que l'erreur due à la variation de volume qui résulte du déplacement du mercure dans le manomètre est négligeable; par contre, les températures des essais et du témoin doivent être rigoureusement égales au moment des lectures.

Une méthode analogue a été utilisée par Clarens pour le dosage fractionné des tanins en général et des tanins du vin en particulier [6].

CHAPITRE II

DISSOLUTION DE L'OXYGÈNE DANS LE VIN

Nous allons déterminer les quantités d'oxygène qui entrent en dissolution dans les diverses circonstances d'aération qui peuvent se présenter.

Ces déterminations et, d'une manière générale, les dosages de l'oxygène dissous dans le vin n'ont guère été envisagés depuis les études de Pasteur; et, cependant, pour la compréhension des phénomènes que le vin présente à un moment donné à l'expérimentateur ou au praticien, il est souvent essentiel de savoir s'il tient à ce moment de l'oxygène en dissolution et quelle quantité. Bien des problèmes ne peuvent être abordés efficacement que si on effectue ces dosages.

§ 1. — DISSOLUTION DE L'OXYGÈNE DANS CERTAINES CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

a) Transvasements.

Lorsqu'on transvase un vin rapidement et sans agitation, l'orifice d'arrivée étant noyé dans le liquide transvasé, de manière à ce qu'il n'y ait pas de jet liquide, condition facile à réaliser par l'emploi d'un siphon, le vin ne présente après cette opération aucune trace d'enrichissement en oxygène comme le montrent des dosages effectués avant et après.

D'ailleurs, la constatation de ce fait est très facile et très précise avec l'appareil précédemment décrit (fig. 2), servant au dosage par l'hydrosulfite de l'oxygène dissous : le liquide de l'appareil (à température normale) ayant été amené exactement au jaune, on fait remonter, à l'aide de la pression d'hydrogène, une portion de ce liquide dans l'entonnoir *b*, la pipette *e*, ou tout autre instrument adapté au tube *f*; et immédiatement après on le fait redescendre dans l'appareil : on constate que la couleur ne subit pas le moindre bleuissement; par conséquent, le liquide n'a pas pris d'oxygène pendant cette courte aération, qui correspond exactement aux conditions d'un transvasement rapide.

Ajoutons que cette expérience justifie notre manière de prélever dans les flacons et de verser dans l'appareil les prises servant au dosage de l'oxygène dissous à l'aide d'une simple pipette et sans précautions spéciales.

Avec ce même mode expérimental, on peut déterminer sans aucune

difficulté les quantités d'oxygène dissous en maintenant l'exposition à l'air un temps variable, avec des surfaces de contact plus ou moins grandes et plus ou moins mobiles. On peut encore, de cette manière, déterminer la quantité d'oxygène introduite par un barbotage d'air d'intensité définie. Notons qu'une étude a été récemment publiée par Myamoto [38] sur ce sujet; cet auteur fait arriver de l'air dans un liquide contenant une substance oxydable à une concentration telle que la vitesse d'oxydation propre de la substance soit plus grande que la vitesse de dissolution de l'oxygène, si bien qu'en fait ces deux vitesses sont égales, et on peut mesurer la vitesse de la dissolution de l'oxygène par la vitesse de disparition de la substance oxydable.

b) Agitation dans l'air.

Par une vive agitation d'un vin dans un égal volume d'air, on atteint vite la saturation, sensiblement plus vite qu'avec l'eau, parce que le vin, grâce à l'alcool qu'il contient, forme avec l'air une émulsion très fine et persistante, telle que la surface de contact vin-air est excessivement grande.

Voici quelques chiffres : un vin privé d'oxygène dissous, après une vive agitation de 1 seconde dans l'air à la température de 20°, contient 2,2 cc. d'oxygène par litre; après 2 secondes : 3,1; après 5 secondes : 4,6; après 10 secondes : 5,9; après 30 secondes : 5,9. On est toujours certain de saturer un vin en l'agitant une demi-minute dans un égal volume d'air; pour saturer l'eau, il est prudent d'agiter une minute au moins.

La teneur maximum en oxygène dissous, autrement dit la solubilité de l'oxygène dans les vins, diffère très peu d'un vin à un autre; elle diminue quand la température augmente approximativement suivant la même loi que la solubilité dans l'eau (p. 12). Elle est de 5,6 à 6,0 cc. par litre à 20° et de 6,3 à 6,7 à 12°, les solubilités les plus faibles étant relatives aux vins les plus riches en extrait sec.

Si au lieu d'agiter le vin dans l'air, qui contient 1/5^e d'oxygène, on l'agite dans l'oxygène pur, on constate que la teneur en oxygène est, à une même température, cinq fois plus élevée, ce qui est l'expression même de la loi de Dalton. On peut constater également qu'un vin saturé dans l'oxygène et, immédiatement après, exposé à l'air dégage de l'oxygène.

c) Influence du gaz carbonique.

Les vins contiennent toujours en dissolution un peu de gaz carbonique, quelques centimètres cubes à quelques dizaines de centimètres cubes par litre; ces doses normales sont insuffisantes pour s'opposer d'une manière sensible à la pénétration de l'oxygène.

Mais lorsque, par suite d'une circonstance quelconque, la teneur en gaz carbonique dépasse 100 cc. par litre environ, ce gaz forme à la surface du vin, en se dégageant par agitation ou par exposition à l'air, une couche qui ralentit beaucoup la pénétration de l'oxygène. Par exemple un vin très gazeux, contenant environ 1.000 cc. par litre de gaz carbonique, agité cinq minutes dans un égal volume d'air que l'on renouvelle plusieurs fois, ne contient que 3 ou 4 cc. d'oxygène par litre.

d) Exposition prolongée à l'air.

Lorsqu'il existe une surface de contact vin-air, de l'oxygène entre en dissolution par cette surface et diffuse dans la masse du vin. La vitesse de pénétration diminue beaucoup quand la teneur en oxygène dissous augmente; elle croît rapidement avec la mobilité de la surface et avec le renouvellement de l'atmosphère en contact, surtout lorsqu'il s'agit de vins riches en gaz carbonique.

Bien que cette vitesse de diffusion dépende d'un grand nombre de facteurs, quelques chiffres, dans des cas particuliers, pourront fixer les idées. Avec l'appareil servant au dosage de l'oxygène dissous par l'hydrosulfite, utilisé comme il a été décrit page 17, on peut réaliser des conditions idéales et bien définies. A l'aide de la pression d'hydrogène, on remplit jusqu'au bord l'entonnoir *b* de liquide amené exactement au jaune (et à température normale); au fur et à mesure que l'oxygène pénètre, il se combine au carmin d'indigo qu'il colore en bleu, de telle sorte que le liquide reste constamment privé d'oxygène dissous. Au bout de quinze minutes, on fait redescendre le liquide et on détermine la quantité d'hydrosulfite nécessaire pour ramener la couleur au jaune.

Dans ces conditions, on trouve d'une détermination à l'autre des chiffres très constants, soit 0,41 cc. pour quinze minutes par 100 cmq. de surface et à une température de 12°. Ce chiffre augmente, du simple au double par exemple, en imprimant à la surface une certaine mobilité. Si l'entonnoir *b* est fermé par un bouchon de manière à éviter le renouvellement de l'atmosphère en contact, on trouve au début le même chiffre, mais en prolongeant l'expérience, il diminue sensiblement. On peut calculer par exemple que la quantité d'oxygène qui pénètre dans une bouteille pleine et ouverte est de l'ordre de 1 cc. par vingt-quatre heures. Les chiffres obtenus en expérimentant directement sur des vins exposés à l'air sont tout à fait du même ordre.

Voici une autre expérience : des vins différents, privés d'oxygène dissous, sont exposés dans des bouteilles à moitié pleines et bouchées, dans lesquelles l'atmosphère est très calme; au bout d'une demi-heure, ils contiennent quelques dixièmes de centimètre cube d'oxygène par litre, et au bout de dix heures, ils contiennent 3,2 à 3,9 cc. d'oxygène par litre, sauf un, très riche en gaz carbonique, qui ne contient que 1,9 cc.

Les expériences précédentes ne s'appliquent qu'à des expositions à l'air suffisamment courtes pour que la quantité d'oxygène combinée par le vin reste négligeable. Mais lorsque le repos à l'air dure plus de quelques heures, la combinaison de l'oxygène devient sensible, et la détermination des quantités qui pénètrent est à la fois un problème de dissolution et de combinaison (p. 13); ce problème ne peut être résolu que par des mesures portant sur l'atmosphère en contact (analyse des gaz ou méthode manométrique). Pour le moment, essayons de préciser un point particulier.

Tandis que la vitesse de pénétration dépend pour des conditions de contact données de la grandeur de la surface libre du vin, la vitesse de combinaison de l'oxygène introduit dépend pour un vin et une tem-

pérature donnés du volume du vin. Donc, plus le rapport du volume à la surface est grand, par exemple plus la hauteur du liquide est grande dans un vase à parois verticales, plus le rapport de la vitesse de combinaison à la vitesse de pénétration est grand.

En conséquence, lorsque la hauteur du vin est supérieure à un certain niveau, variable avec les conditions du contact et l'oxydabilité du vin, toute la masse du liquide est complètement privée d'oxygène parce qu'il se combine plus vite qu'il ne pénètre. Au contraire, lorsque la hauteur est inférieure à un certain autre niveau, le vin reste saturé d'oxygène. Pour des hauteurs intermédiaires, la teneur en oxygène se fixe à des chiffres intermédiaires.

Par exemple, dans une expérience, nous avons placé un vin jusqu'à des hauteurs diverses dans une série de flacons de formes semblables et de dimensions croissantes. Au bout de cinq jours, la teneur en oxygène dissous est indépendante du diamètre des flacons et liée seulement à la hauteur du liquide : 6 cc. par litre pour une hauteur de 7 centimètres; 5,5 cc. pour 12 centimètres; 4,7 cc. pour 18 centimètres; 3,4 cc. pour 30 centimètres.

§ II. — DISSOLUTION DE L'OXYGÈNE DANS LES CONDITIONS DE LA PRATIQUE

L'air étant responsable de graves accidents (l'acescence, la casse, la madérisation, l'évent), les auteurs anciens l'ont considéré comme l'ennemi du vin et ont affirmé que toutes les pratiques de la vinification et de la conservation tendent à éviter son action. Pasteur [39], en établissant que l'action ménagée de l'air est nécessaire au vieillissement des vins, a montré en même temps que cette action ménagée est précisément réalisée par les manipulations et les modes de logement que subissent habituellement les vins. Le vin est normalement privé d'oxygène dissous, mais ce gaz pénètre périodiquement par les soutirages et constamment grâce à l'évaporation, qui, dans les fûts, remplace du vin par de l'air.

Nous avons jugé indispensable de préciser les quantités introduites par ces diverses manipulations. Il faut bien considérer, d'ailleurs, que l'introduction de quelques dixièmes de centimètre cube par litre ne doit pas être négligée; elle peut être suffisante pour apporter au vin une modification appréciable, au moins temporaire.

a) Soutirage.

Il y a au point de vue de l'aération deux manières de soutirer un vin. Lorsque l'arrivée du vin se trouve au fond du récipient récepteur, l'enrichissement en oxygène ne dépasse pas 1 ou 2 dixièmes de centimètre cube par litre; c'est, souvent, le cas des vins rouges de Bordeaux.

Lorsque l'arrivée se fait en gros jet à la partie supérieure du fût, la teneur en oxygène après l'opération est de 3 à 4 centimètres cubes par litre (si elle était avant de 0); les chiffres sont d'autant plus élevés que la pression du liquide à l'orifice d'arrivée est plus grande.

Nous avons observé que la quantité d'oxygène n'est pas plus élevée,

mais tout à fait semblable lorsque le vin, au lieu de pénétrer directement dans le fût, tombe dans un entonnoir où il s'étale avant de pénétrer dans le fût. Cela tient à ce que l'émulsion de vin et d'air créée à l'orifice d'arrivée ainsi qu'au point de pénétration du jet dans le liquide, commence à se résorber dans l'entonnoir, d'où le vin tombe sans pression dans la masse, au lieu de se résorber dans le fût; il en résulte que les fines bulles d'air traversent avant d'atteindre la surface une hauteur de liquide bien moins grande.

Par conséquent, la précaution, prise souvent pour éviter l'aération, de faire arriver le vin à l'intérieur du fût et à la partie supérieure, est illusoire; et de même la précaution inverse de l'étaler sur un entonnoir lorsqu'on veut l'aérer.

Il est facile de vérifier cette remarque de Laborde [28] que l'opération qui consiste à brûler du soufre dans le fût récepteur et qui, aux doses habituelles, ne fait disparaître que 5 à 10 p. 100 de l'oxygène du fût ne diminue nullement, contrairement à une opinion courante, la quantité d'oxygène qui entre en dissolution dans le vin par l'effet du soutirage; le rôle protecteur que joue dans les vins l'acide sulfureux vis-à-vis de l'oxygène ne se manifeste pas pendant la dissolution, mais uniquement pendant la combinaison de cet oxygène.

b) Mise en bouteilles.

La quantité d'oxygène qui entre en dissolution par le fait de la mise en bouteilles est variable avec la pression du liquide au niveau de la bouteille, mais assez constante pour une pression déterminée; en particulier, elle dépend peu de la manière dont le jet liquide arrive dans la bouteille : elle est à peu près la même que le vin s'étale sur les parois, ce qui augmente la surface, mais empêche l'émulsion, ou qu'il pénètre à gros jet, ce qui la favorise. Dans les vins qui ne contiennent pas d'oxygène, la mise en bouteilles introduit environ :

- pour une pression de 2 m. 50 : dans le 1^{er} cas, 1,1 cc.,
et dans le 2^e cas, 1,3 cc. par litre;
- pour une pression de 1 m. 25 : dans le 1^{er} cas, 0,5 cc.,
et dans le 2^e cas, 0,8 cc. par litre;
- pour une pression de 0 m. 10 : dans le 1^{er} cas, 0,3 cc.,
et dans le 2^e cas, 0,2 cc. par litre.

Un simple transvasage de bouteille à bouteille, c'est-à-dire avec une pression très faible, n'introduit que quelques dixièmes de centimètre cube par litre.

On sait que cette introduction d'air au moment de la mise en bouteilles provoque une modification spéciale, dite maladie de la bouteille, qui persiste assez longtemps; et pour les échantillons de vins fins destinés à une dégustation prochaine, on aurait intérêt à éviter cette oxydation, résultat bien facile à atteindre soit en les prélevant à l'aide d'un siphon, soit en déplaçant préalablement l'air de la bouteille par du gaz carbonique ou de l'azote.

C'est de cette manière que nous avons très souvent opéré pour prélever à l'abri de l'air les échantillons destinés au dosage de l'oxygène dissous.

c) Transvasements divers.

Les vins subissent d'autres manipulations, telles que transvasements par gravité ou à l'aide d'une pompe, notamment dans l'usage des cuves, manipulations pour lesquelles on se figure très mal, sans le secours des dosages, les intensités d'aération qui peuvent se produire; il est bien acquis, d'ailleurs, que pendant la manipulation les surfaces montante et descendante n'introduisent que des quantités négligeables d'oxygène.

Des poches d'air dans les appareils, des points hauts dans les canalisations sont autant de causes d'aération, d'autant moins négligeables que le vin, grâce à son alcool, s'émulsionne aisément avec l'air qu'ils contiennent. Cependant, ces facteurs introduisent rarement plus de 1 à 2 cc. par litre d'oxygène.

Mais une cause d'aération très intense, très fréquente, et souvent insoupçonnée, est le simple transvasement du vin par une pompe, surtout lorsque le niveau du liquide aspiré est au-dessous du niveau de la pompe : la moindre fuite au presse-étoupe ou à un raccord desserré sur la canalisation d'aspiration suffit pour faire pénétrer de l'air en bulles très fines et très persistantes en telle abondance que le vin en devient très souvent saturé : 6 cc. par litre. C'est même là, lorsqu'il est nécessaire de dissoudre de l'oxygène dans un vin, un moyen beaucoup plus énergique et souvent plus commode que de l'étaler sur une grande surface ou d'y insuffler de l'air.

Ces considérations importent, parce qu'il suffit de quelques dixièmes de centimètre cube d'oxygène par litre, dose que toute manipulation en cuve introduit inévitablement, à moins de précautions toutes spéciales, pour éventer notablement un vin, ou pour faire troubler, surtout s'il vient d'être filtré, un vin susceptible de casse ferrique; très souvent, persuadé qu'on a opéré à l'abri de l'air, on attribue ces effets non à l'action de l'air, mais à la simple manutention mécanique ou à la filtration.

Il est impossible, sans le secours de l'analyse, d'affirmer qu'un vin ne contient pas d'oxygène dissous, à moins qu'il n'ait subi un repos de plusieurs semaines à l'abri de l'air, en fûts pleins par exemple.

Si on est amené à transvaser dans une cuve un vin en fût, en vue de le filtrer, il est tout indiqué de ne pas perdre le bénéfice de l'absence d'oxygène : il suffit de transvaser le vin dans une citerne, à l'aide d'un siphon dont l'extrémité plonge au fond de la citerne.

On est souvent amené à refouler de l'air dans une cuve de vin soit pour effectuer un mélange, soit pour provoquer une aération; dans cette opération la dissolution de l'oxygène n'est pas très considérable; par exemple dans un vin qui n'en contient pas, elle peut en introduire 1 cc. par litre en quinze minutes.

d) Exposition prolongée à l'air.

Dans la pratique, on évite le plus possible d'exposer les vins au contact de l'air; ce souci est commandé surtout par la nécessité d'éviter le développement des mycodermes, grands consommateurs d'oxygène et agents d'altérations graves, mais les vins qui n'y sont pas sujets, en particulier les vins blancs contenant de l'acide sulfureux libre à dose suffisante, peuvent être maintenus à l'air et subissent la pénétration de l'oxygène décrite précédemment (p. 19).

En particulier les cuves de vins blancs contenant plus de 60 milligrammes d'acide sulfureux libre par litre peuvent, sans inconvénient, être laissées incomplètement pleines pendant plusieurs mois, surtout en hiver, et d'autant plus facilement que la hauteur relative de ces cuves est plus grande.

Il est d'ailleurs probable que du gaz carbonique se dégage du vin, formant dans l'atmosphère parfaitement calme des cuves une couche immobile, pauvre en oxygène, qui ralentit la pénétration de l'oxygène dans le vin.

Dès que la hauteur de vin est telle que l'oxygène se combine plus vite qu'il ne pénètre et que le vin ne contient plus d'oxygène dans sa masse, ce qu'il est facile de vérifier par un dosage, il ne présente aucune altération de sa qualité, même au bout d'un temps très long, et tout en subissant une oxydation continue, analogue à celle qu'il subirait en fût. Il est impossible de déterminer directement l'intensité de cette oxydation, mais on peut l'estimer approximativement par la quantité d'acide sulfureux qui s'oxyde; par exemple, pour une cuve remplie jusqu'à une hauteur de 3 m. 50, la perte d'acide sulfureux, par rapport à un témoin conservé à l'abri de l'air, a été de l'ordre de quelques milligrammes par litre et par mois (un peu d'ion ferrique reste présent, p. 52).

Une hauteur de liquide trop faible, inférieure à 1 ou 2 mètres, mais très variable avec la température, a pour effet de maintenir de l'oxygène en dissolution et, par conséquent, de laisser le vin constamment éventé. Voici une expérience : un vin complètement privé d'oxygène est maintenu dans une cuve jusqu'à une hauteur de 1 m. 60; au bout de deux jours, il contient 0,4 cc. d'oxygène par litre et 0,75 au bout de dix jours. A ce moment, le vin est aéré et contient 5 cc. d'oxygène par litre; il est abandonné dans les mêmes conditions; on constate que la teneur, au lieu d'augmenter, baisse progressivement (de 2,6 cc. en quinze jours), parce que la vitesse de combinaison croît et la vitesse de dissolution décroît avec la teneur en oxygène dissous.

Ajoutons que des échantillons prélevés dans les cuves à différentes hauteurs ont tous la même teneur en oxygène, sauf ceux qui sont prélevés aussi superficiellement que possible, qui sont sensiblement plus riches et en contiennent même lorsque la masse n'en contient pas.

e) Garde en fûts de bois.

Pendant la garde en fût une première cause d'aération est la diffusion d'oxygène à travers les parois. Nous avons essayé par un moyen indirect d'obtenir, non pas une détermination rigoureuse, mais une ap-

préciation des quantités d'oxygène qui pénètrent ainsi. Des fûts ont été remplis d'une solution aqueuse d'acide sulfureux à 200 milligrammes par litre; cette teneur diminue progressivement par évaporation et oxydation en acide sulfurique. L'augmentation de la teneur en acide sulfurique permet de calculer la quantité d'oxygène qui pénètre dans le vin; pour éviter toute oxydation par la surface, il suffit, par un dispositif approprié d'ouillage automatique (fig. 7), de maintenir le fût constamment plein à mesure que l'évaporation se produit.

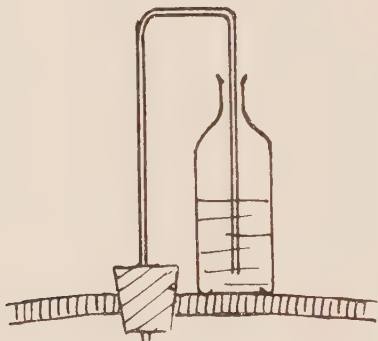


FIG. 7.

Dans ces conditions, on constate :

1° que l'évaporation de l'acide sulfureux est minime, car presque toute la quantité qui disparaît se retrouve à l'état d'acide sulfurique;

2° que la quantité d'acide sulfurique formé dans des fûts de 225 litres correspond à la pénétration de 2 à 5 cc. d'oxygène par litre et par an.

Une seconde cause d'aération est la dissolution d'oxygène à la surface; on sait, en effet, que les fûts ne restent pas pleins parce qu'ils permettent une évaporation continue qui a pour effet de faire pénétrer de l'air dans le fût et de créer une surface de contact entre l'air et le vin. Celui-ci s'oxyderait très rapidement, avec en même temps développement de mycodermes, si on n'y remédiait, soit en remplissant constamment les fûts (ouillage des fûts placés dans la position dite « bonde dessus »), soit en les fermant hermétiquement (position dite « bonde de côté »); dans le premier cas, la surface de contact reste toujours minime; dans le second cas, l'oxygène des gaz de la partie supérieure du fût se raréfie rapidement, et l'analyse indique, à côté de la présence de gaz carbonique, un pourcentage d'oxygène trop faible, généralement inférieur à 6 p. 100, pour permettre le développement des mycodermes, en tout cas ce pourcentage tomberait immédiatement à 0 s'ils se développaient tant soit peu.

L'expérience montre que cette évaporation est à peine moins élevée, contrairement à une opinion courante, dans les fûts hermétiquement fermés que dans les fûts ouverts; si dans ces derniers la consommation apparaît en pratique plus grande, c'est parce que l'ouverture libre facilite les suintements, et que les remplissages fréquents entraînent des pertes inévitables.

Cette évaporation varie suivant beaucoup de facteurs; déterminée pour une année sur un grand nombre de fûts de 225 litres, nous avons trouvé : 1 p. 100 dans les très bonnes caves, 4 à 5 p. 100 dans les chais ordinaires, 9 p. 100 dans les mauvais chais. (Un certain nombre de chiffres ont été donnés par divers auteurs; voir notamment Pasteur [39].) Elle paraît en relation directe avec la viscosité du vin; elle est deux fois plus rapide pour l'eau que pour les vins à degré alcoolique élevé dont la viscosité par rapport à l'eau est précisément de l'ordre de 2. Pour des conditions identiques, l'évaporation est d'autant plus élevée que le degré alcoolique et, par conséquent, la viscosité est plus faible.

En outre, à cette évaporation s'ajoutent ou se retranchent les variations relatives de volume dues aux variations de température, et qui, à certaines époques de l'année, dépassent les pertes par évaporation. Par suite, la surface de contact et l'intensité de l'oxydation dépendent des saisons; elles sont beaucoup plus importantes en automne qu'au printemps, à moins de prendre la précaution de rapprocher les ouillages en automne.

Nous avons déterminé comme précédemment, par le dosage de l'acide sulfurique formé dans une solution d'acide sulfureux, la quantité d'oxygène qui pénètre aux diverses époques de l'année dans des fûts de 225 litres hermétiquement fermés ou non, et nous avons constaté que cette quantité d'oxygène, déduction faite de celle qui pénètre par la paroi des fûts, est :

1° dans les fûts hermétiquement fermés, de l'ordre de 15 à 20 cc. par litre et par an, sensiblement plus constante aux diverses époques de l'année que dans le cas suivant.

2° dans les fûts non fermés et remplis de temps en temps, elle est inférieure ou supérieure à ce nombre suivant la fréquence des ouillages; et elle est très variable suivant les époques de l'année, de plus en plus élevée dans l'ordre suivant : printemps, hiver, été, automne; elle est de l'ordre de 0,7 cc. par litre et par mois au printemps et de 3,3 en automne.

Ces divers résultats se comprennent aisément si on considère la triple influence de la température sur l'intensité de l'évaporation, sur la dilatation et les contractions du liquide (dont dépend la grandeur de la surface de contact) et sur la vitesse de combinaison de l'oxygène présent.

En résumé, dans un fût de bois, tandis que l'évaporation se fait presque exclusivement par la paroi, l'aération se fait presque exclusivement par la surface, cette surface étant créée autant par contraction du liquide que par évaporation.

L'absence presque complète d'aération par les parois explique l'expérience suivante : nous verrons (p. 82) que les vins blancs de Bordeaux prennent en bouteille, c'est-à-dire à l'abri de l'air, un bouquet caractéristique, très sensible à l'action de l'oxygène, si bien que ce bouquet ne se présente jamais pendant la garde en fût. Mais si, par le dispositifs de la figure 7, on maintient le fût constamment plein, le bouquet se développe parfaitement.

Pour assurer une fermeture hermétique des fûts, l'usage s'est répandu, au lieu de laisser la bonde à la partie supérieure, de les placer

« bondes de côté », de manière à maintenir humide le tissu qui sert de joint entre la bonde et l'orifice du fût.

Cet usage est certainement justifié comme tous ceux qui sont le fruit de l'expérience séculaire, mais l'expérience suivante ne permet pas de conclure à une plus grande efficacité de l'obturation.

Des fûts contenant un même vin ont été maintenus incomplètement pleins (vide de 3 litres exactement) les uns à côté des autres, certains « bondes de côté », les autres avec la bonde frappée et à la partie supérieure. Au bout de trois semaines, à une température de 18°, les analyses des gaz de la partie supérieure des fûts indiquent des compositions identiques dans tous : 4 à 4,5 p. 100 de gaz carbonique et 9,1 à 9,6 p. 100 d'oxygène (des analyses semblables ont déjà été effectuées par M. Dubaquié [14 bis]). Ce qui signifie que le renouvellement de l'air confiné n'est pas plus rapide dans le second cas que dans l'autre, autrement dit que les efficacités des deux systèmes d'obturation sont identiques.

f) Garde en bouteilles.

Certaines observations démontrent avec évidence que l'obturation par le liège n'est pas hermétique et ne s'oppose pas à la pénétration de l'oxygène. En particulier, on observe très souvent dans des bouteilles de vin blanc ayant fermenté dans la position couchée, que la multiplication des levures se fait au voisinage du bouchon, fait signalé par Gayon et Dubourg [19].

La quantité d'oxygène qui pénètre ainsi étant très faible, nous avons dû, pour la déterminer, mettre au point une méthode très sensible : On prépare une solution de carmin d'indigo contenant 2 grammes par litre de benzoate de sodium, dont l'effet antiseptique empêchera la consommation d'oxygène par les microorganismes; on décolore presque complètement cette solution par l'hydrosulfite; ensuite, par siphonage, on remplit avec elle des bouteilles blanches dont l'air a été déplacé par du gaz carbonique et on bouche immédiatement.

Progressivement, les bouteilles se colorent avec des intensités variables, suivant les quantités d'oxygène qui pénètrent, et la coloration est déjà très nette pour une dissolution infime d'oxygène; on sait que le carmin d'indigo décoloré par l'hydrosulfite est le réactif le plus sensible de l'oxygène dissous.

Des témoins gardés en flacons pleins, bouchés à l'émeri et paraffinés, conservent la même couleur; au moment de faire des déterminations, on colore une série de ces flacons témoins, qui ont même diamètre que les bouteilles, avec des volumes connus d'eau saturée à une certaine température; on prépare ainsi une échelle de coloration dont chaque terme contient un pourcentage défini d'oxygène, différent de l'un à l'autre de 0,05 cc. par litre. Par comparaison des bouteilles et des flacons, on obtient immédiatement la quantité d'oxygène qui a pénétré avec une grande précision.

On peut augmenter encore la sensibilité de cette méthode en utilisant des tubes de verre épais, ayant la forme d'un goulot de bouteille, fermés à la partie inférieure de telle sorte qu'une fois bouchés avec des

bouchons ordinaires ils ne contiennent que 15 cc. de liquide qui se colore très rapidement; on peut ainsi apprécier la pénétration par un bouchon de 0,002 cc. d'oxygène.

Remarquons que cette méthode permet de vérifier l'efficacité de tout système d'obturation.

Les résultats obtenus ont été les suivants : le bleuissement des bouteilles est relativement rapide pendant les premiers jours; au contraire, après deux ou trois semaines, il est presque stationnaire. Ce bleuissement correspond à la pénétration dans une bouteille de 0,10 à 0,38 cc. d'oxygène pendant les trois premières semaines et à l'introduction de 0 à 0,07 cc. d'oxygène par bouteille pendant les quatre mois suivants (pour une bouteille de 750 cc.).

Le premier phénomène est dû à la diffusion dans le vin de l'oxygène inclus dans les porosités du bouchon. On constate que son importance est minimum avec des bouchons qui ont été maintenus un moment dans l'eau bouillante, moyenne avec des bouchons trempés dans l'eau froide, et maximum avec des bouchons secs; elle ne dépend pas de la position de la bouteille : couchée ou debout.

Le second phénomène serait dû à une diffusion d'oxygène de l'atmosphère extérieure dans le vin par les interstices compris entre le bouchon et le verre et visibles, sur une bouteille bouchée, par réflexion. L'importance de ce phénomène est infime puisqu'elle ne porte en moyenne que sur 0,12 cc. d'oxygène par bouteille et par an, et cela quelle que soient la nature et la préparation des bouchons et quelle que soit la position de la bouteille pourvu que le bouchon soit mouillé par le liquide.

Si la bouteille est conservée debout avec un léger vide, de manière à ce que le bouchon ne touche pas le liquide, la pénétration d'oxygène est alors très variable : elle est tantôt du même ordre que dans le cas du bouchon mouillé, tantôt bien supérieure, jusqu'à plusieurs centimètres cubes par an, évidemment dans les cas où le bouchon présente un défaut. De simples bouchons coniques, placés à la main, obturent souvent mieux que les bouchons à section carrée (avec angles arrondis), très souvent utilisés et enfoncés à la machine.

Les dilatations et les contractions successives du liquide en fonction des variations thermométriques ont pour effet d'introduire dans les bouteilles des quantités d'oxygène un peu plus importantes. Soit une bouteille couchée de 750 cc. complètement pleine; pendant l'été une élévation progressive de température, de 15° par exemple, a pour effet d'expulser 2 cc. environ de liquide qui, pendant la contraction due à l'hiver, sont remplacés par de l'air, ce qui correspond à une introduction de 0,4 cc. d'oxygène par bouteille. Pendant l'été suivant, l'air qui a déjà pénétré absorbe par sa compressibilité une partie de la dilatation, et la quantité de liquide expulsée et, par conséquent, la quantité d'air qui pénètre l'hiver suivant sont moindres que la première année. Après deux ou trois ans, le volume d'air demeure à peu près stable, et cette cause d'aération disparaît.

CHAPITRE III

VITESSE D'OXYDATION DU VIN, SES FACTEURS

Lorsque, par une aération momentanée ou par exposition prolongée à l'air, de l'oxygène entre en dissolution dans un vin, la combinaison de cet oxygène avec les éléments oxydables du vin n'est pas instantanée; elle s'accomplit avec une vitesse déterminée, qui est très variable avec la température, la teneur en oxygène dissous et la nature du vin.

Dans des conditions expérimentales déterminées, cette vitesse de combinaison de l'oxygène, ou vitesse d'oxydation du vin, est, pour un vin donné, parfaitement déterminée; elle constitue un caractère défini, une véritable propriété de ce vin; elle définit ce qu'on peut appeler l'oxydabilité de ce vin.

Le chapitre présent a pour objet la détermination et la comparaison des vitesses d'oxydation et la recherche de leurs facteurs.

Pour déterminer ces vitesses d'oxydation, il suffit de mettre le vin en présence d'oxygène et de mesurer la vitesse de disparition de cet oxygène.

Il est évident que dans les cas où la pénétration d'oxygène dans le vin est très lente, comme dans les fûts, il se combine au fur et à mesure, et la vitesse d'oxydation est alors égale à la vitesse de diffusion étudiée au chapitre II.

La présence d'oxygène peut être réalisée de deux manières : en quantité relativement très grande à l'état gazeux, ou en quantité très réduite à l'état simplement dissous. A ces deux cas correspondent deux méthodes de mesure des vitesses d'oxydation :

1° On place dans un récipient clos du vin et de l'air, et on détermine la vitesse de diminution de la teneur en oxygène de l'air en contact, soit par l'analyse des gaz, soit par la diminution de pression qui en résulte (méthode manométrique décrite plus haut, p. 15);

2° Nous avons le plus souvent utilisé la méthode que nous allons décrire sous le nom de « Technique hydrosulfite », méthode sensible et sûre, portant sur des quantités d'oxygène combinées très faibles, insuffisantes pour modifier profondément le vin au cours de la détermination.

§ I. — TECHNIQUE HYDROSULFITE

Elle consiste essentiellement à doser de temps en temps, par la méthode hydrosulfite (p. 11), l'oxygène dissous dans des vins ou des solu-

tions qui en ont été saturés dans l'air, et qui ont été ensuite maintenus à l'abri de l'air dans des flacons pleins, à température constante. On détermine ainsi la courbe de l'oxygène consommé en fonction du temps, courbe qui tend naturellement vers une limite qui est la teneur initiale en oxygène dissous.

On obtient une mesure de l'oxydabilité soit par la quantité d'oxygène disparu au bout d'un temps convenu, à une certaine température, par exemple 15°; soit par le temps nécessaire pour combiner une quantité convenue d'oxygène, par exemple 3 cc.; la première définition est la plus pratique généralement.

Précisons ce mode opératoire, dont certains caractères particuliers ne pourront d'ailleurs être développés clairement qu'au chapitre suivant (p. 62).

Lorsqu'on agite violemment un vin ou une solution alcoolique quelconque pendant une demi-minute dans un égal volume d'air, nous avons vu (p. 18) que le vin ou la solution se saturent d'oxygène, c'est-à-dire qu'ils contiennent après cette opération la quantité maximum qu'ils peuvent contenir étant données leur composition, la température et la pression partielle de l'oxygène dans l'air. Les vins saturés à 20° contiennent 5,6 à 6 cc. d'oxygène par litre et les vins saturés à 12° contiennent 6,3 à 6,7 cc. d'oxygène par litre.

On dose cet oxygène dissous par la méthode à l'hydrosulfite par comparaison avec de l'eau saturée dont la teneur en oxygène est définie par la température. Nous savons (p. 13) que les chiffres trouvés ne représentent pas exactement les teneurs réelles en oxygène indiquées ci-dessus parce que la présence d'alcool introduit une erreur qu'il est très facile de corriger en augmentant le nombre trouvé de 9 p. 100 pour des vins de 10° à 16°.

Le vin (ou la solution) ainsi saturé est réparti dans des flacons de 100 cc. environ, par exemple 6 flacons, bouchés à l'émeri sans trace d'air et paraffinés autour du bouchon; on peut aussi employer des flacons bouchés au liège en utilisant de gros bouchons bouillis longtemps pour chasser l'air qu'ils contiennent (p. 27) et enfoncés avec une machine à boucher.

Un des flacons sert immédiatement à effectuer le premier dosage qui donne la teneur initiale en oxygène.

Les autres sont abandonnés à une température aussi constante que possible; des dosages d'oxygène sont effectués par la méthode hydrosulfite, en ouvrant chaque fois un flacon, par exemple au bout de un, trois, six, dix, vingt jours.

Par différence avec la teneur initiale on obtient au bout de chacun de ces temps la quantité d'oxygène consommée. L'erreur maximum sur ces nombres est de l'ordre de 0,2 cc.; il suffit d'apporter un soin suffisant à l'appréciation des virages du carmin d'indigo. En outre, la multiplicité des dosages et des expériences diminue encore l'erreur possible.

On peut donc dresser la courbe de consommation de l'oxygène en fonction du temps.

Il est essentiel d'écarter tout développement microbien, si minime soit-il, qui aurait pour effet de consommer de l'oxygène dans des pro-

portions variables et souvent considérables. Ce résultat a été atteint parfois par pasteurisation préalable effectuée avant la mise en flacons (une pasteurisation postérieure à la mise en flacons aurait pour effet de consommer immédiatement l'oxygène); le plus généralement, l'antisepsie se trouvait réalisée par l'acide sulfureux dans le cas des vins blancs ou en portant le degré alcoolique vers 16°.

Il est bien évident que la même technique expérimentale pourrait être utilisée en effectuant les dosages d'oxygène par extraction et analyse des gaz (p. 9); mais le temps nécessaire aurait été excessivement grand au lieu que la méthode à l'hydrosulfite permet d'effectuer facilement 15 ou 20 dosages dans une heure. Elle est, en outre, plus précise et plus sûre. Enfin la technique hydrosulfite a le grand avantage de tenir compte des phénomènes que nous verrons en détail au chapitre suivant (p. 45), relatif à la formation transitoire des corps oxydants.

Remarquons que dans cette technique expérimentale la teneur en oxygène diminue progressivement, de telle sorte que la vitesse d'oxydation décroît du début à la fin de la détermination. Par contre, comme il n'entre en jeu qu'une faible quantité d'oxygène, la teneur du vin en éléments oxydables reste pratiquement constante, sauf dans des cas particuliers.

Au contraire, dans la technique manométrique, l'oxygène gazeux en présence étant en gros excès, sa teneur reste pratiquement constante, malgré la combinaison de quantités relativement considérables, tandis que la teneur en éléments oxydables peut baisser sensiblement.

Ces préliminaires établis, nous allons dresser, à l'aide de la technique hydrosulfite, les courbes de consommation de l'oxygène par les vins en fonction de leur nature, de leur composition et de certains autres facteurs.

§ II. — INFLUENCE DE LA NATURE ET DE LA COMPOSITION DU VIN

a) Déterminations par la technique hydrosulfite.

Nous avons soumis à la technique hydrosulfite un grand nombre de vins différents par leur origine et les conditions de leur conservation, et nous avons dressé pour chacun d'eux la courbe de consommation de l'oxygène à la température de 15° à l'aide des points déterminés au bout de un, trois, six, dix, vingt jours.

Une observation s'impose d'abord : les vins contenant de l'oxydase se classent nettement à part avec des oxydabilités très considérables et très variables. Pour reconnaître avec beaucoup de sensibilité si un vin contient de l'oxydase il suffit de le soumettre à la technique hydrosulfite comparativement avec le même vin préalablement chauffé à 90°, opération qui détruit l'oxydase; c'est même là un moyen très pratique d'apprécier, en fonction de la diminution de l'oxydabilité, la teneur en oxydase des vins, et de suivre sa disparition au cours des différents soins et traitements.

Mais nous ne considérons dans ce travail que des vins totalement privés d'oxydase, soit parce qu'ils n'en ont jamais contenu, soit parce

qu'elle a été détruite par un temps de conservation suffisant ou par des soins appropriés. Dans ces conditions, les résultats se répartissent d'une manière parfaite dans les trois catégories suivantes qui sont représentées sur la courbe de la figure 8 :

1° Tous les vins rouges essayés donnent des courbes superposées ou, en tout cas, très voisines; la figure représente en gros trait la courbe moyenne, les écarts de cette courbe moyenne avec les courbes extrêmes sur les ordonnées, c'est-à-dire en somme sur les oxydabilités, étant de

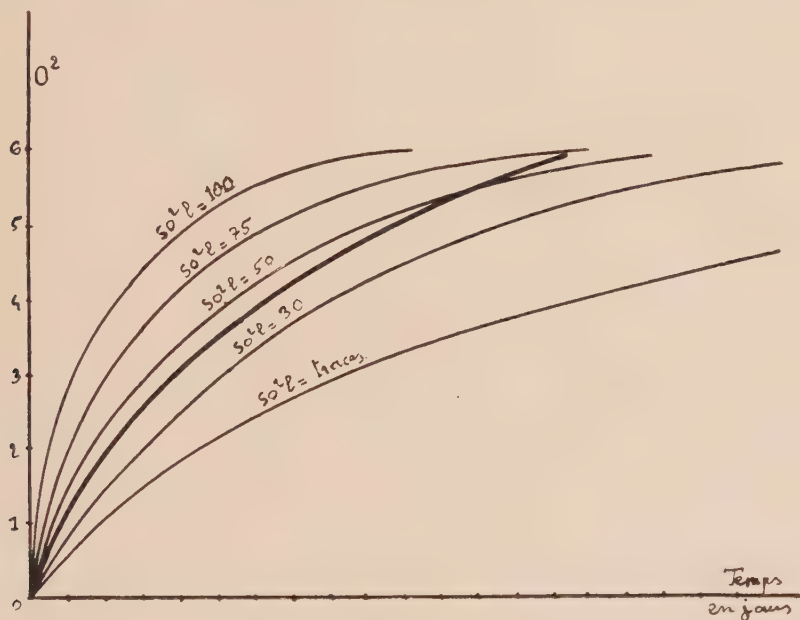


FIG. 8.

15 à 20 p. 100. Nous avons essayé principalement des vins de Bordeaux de diverses récoltes et d'âges variés de 1 mois à 36 ans et quelques Bourgognes. De la constance des résultats obtenus on déduit que le fait d'être plus ou moins dépouillé, ne modifie pas l'oxydabilité; en particulier un vin très dépouillé et décoloré par une casse oxydasique intense a montré, après pasteurisation, une oxydabilité identique à celle de tous les autres vins;

2° Tous les vins blancs sans acide sulfureux libre, c'est-à-dire oxydable par l'iode, ou plus exactement n'ayant que des traces d'acide sulfureux libre (p. 71), comme les vins blancs secs de Bourgogne, donnent également des courbes superposées très voisines, dont la figure 8 donne la courbe moyenne; ces courbes sont au-dessous des précédentes;

3° Tous les vins blancs contenant de l'acide sulfureux libre, par exemple les vins blancs doux de Bordeaux, donnent des courbes dont la position dépend uniquement de la teneur en acide sulfureux libre, d'autant plus haute que cette teneur est plus élevée. Ces courbes sont

au-dessus de la courbe relative aux vins rouges dès que l'acide sulfureux initial est supérieur à 50 milligrammes par litre; mais elles n'ont pas la même allure, elles sont toujours plus incurvées, ce qui peut s'expliquer simplement par la diminution de 20 ou 30 milligrammes par litre que subit au cours de l'oxydation l'acide sulfureux, élément oxydable essentiel; au contraire, la teneur en éléments oxydables des vins rouges ne varie pas sensiblement pendant l'oxydation.

En résumé, tous les vins, considérés après un délai de conservation suffisant pour qu'ils soient complètement dépourvus d'oxydase, ont en ce qui concerne les vins rouges une oxydabilité toujours identique, et en ce qui concerne les vins blancs une oxydabilité définie exclusivement par leur teneur en acide sulfureux libre. Bien entendu nous ne considérons ici que des vins naturels dont la composition essentielle est relativement constante. Si on apporte à ces vins de profondes modifications, par exemple une addition importante de tanin (p. 37) ou l'élimination des sels métalliques (p. 35), les oxydabilités varient notablement. Ce sera l'objet des paragraphes suivants de ce chapitre.

Les vins blancs contenant de l'acide sulfureux libre ont été particulièrement étudiés au point de vue de leur vitesse d'oxydation par l'oxygène dissous : pour une même teneur initiale en acide sulfureux libre et une même température, les oxydabilités diffèrent de moins de 10 p. 100 de l'oxydabilité moyenne, comptée sur une même ordonnée.

Certains vins, très rares, font exception à cette règle et donnent une courbe suffisamment éloignée de la courbe moyenne pour qu'on puisse dire qu'il y a anomalie. Par exemple, un vin blanc contenant 50 milligrammes d'acide sulfureux libre par litre a consommé, en trois jours à 15°, 3,5 cc. par litre au lieu de 2,8 et un autre a consommé 2,4. Le caractère particulier de ces quelques vins d'avoir une oxydabilité nettement supérieure ou inférieure à la normale a été présenté par cinq vins sur une centaine environ. Cette anomalie n'est pas liée à une teneur élevée en corps oxydables ou en catalyseurs comme on aurait pu le prévoir d'après le paragraphe III; mais l'expérience suivante nous met peut-être sur la voie d'un caractère particulier de ces vins.

Nous avons, par des additions convenables de soude sur une série de vins, diminué la concentration en ions hydrogène d'une quantité telle que le pH augmente de 0,5; en soumettant les échantillons à la technique hydrosulfite, on constate une diminution sensible de l'oxydabilité, au lieu que d'une manière générale l'oxydabilité croît quand diminue la concentration en ions hydrogène (p. 61); ce fait pourrait tenir à ce qu'une fraction de l'acide sulfureux passe à l'état de sulfite moins oxydable.

Or, les vins ont en général un pH voisin de 3 (notons que la détermination colométrique du pH dans un vin blanc est aisée à la condition que les solutions tampons de pH connu soient préparées dans une solution alcoolique de même degré que dans les vins, afin d'annuler l'erreur alcoolique). Précisément, parmi les vins dont il vient d'être question, ceux qui présentent une oxydabilité supérieure à la normale ont un pH compris entre 2,8 et 2,9; ceux dont l'oxydabilité est inférieure ont un pH compris entre 3,1 et 3,2.

Il est donc possible que les anomalies constatées soient liées à la plus ou moins grande quantité d'acide sulfureux libre masquée sous forme de sulfite.

b) Déterminations manométriques.

Si on considère ce qui se passe dans les déterminations manométriques dans lesquelles l'oxydation est poussée plus loin, les courbes des trois catégories précédentes ont même allure et se classent de la même manière les unes par rapport aux autres.

Voici quelques nombres indiquant les quantités d'oxygène en centimètres cubes absorbées par litre de vin à 24° dans les flacons manométriques de Warburg pour les trois premières lignes (qui donnent des moyennes), et dans les grands flacons avec manomètre à mercure (p. 15) pour les trois dernières lignes relatives à une expérience particulière.

	AU BOUT DE					
	1 jour	2 jours	4 jours	6 jours	12 jours	26 jours
Vins rouges	3 à 5	5 à 7	8 à 10	10 à 12	»	»
Vins blancs sans SO ² libre ...	0,7 à 1	1,2 à 1,5	2,1 à 2,7	2,8 à 3,7	»	»
Vins blancs avec SO ² libre ...	1,6 à 4	3 à 3,5	4,5 à 8,0	»	»	»
Vin blanc avec 48 millig. de SO ² libre par litre	2,7	»	7,5	»	17	25
Le même avec 151 millig. de SO ² libre par litre	3,5	»	10,5	»	22	32,5
Le même avec 711 millig. de SO ² libre par litre	6,5	»	16,5	»	32	43

A la fin de l'expérience les teneurs en acide sulfureux libre des trois derniers vins étaient respectivement : traces, 47 et 466.

c) Effet antioxygène de l'acide sulfureux.

Nous n'avons considéré jusqu'ici que des vins faits, ayant déjà reçu de l'acide sulfureux et en contenant à l'état libre, au moins des traces; nous avons vu (p. 34) que dans ces vins la vitesse d'oxydation augmente toujours à mesure qu'augmente la teneur en acide sulfureux libre, et l'effet protecteur de l'acide sulfureux contre l'oxygène résulte uniquement de son oxydabilité propre, comme on le verra chapitre V, p. 70), et non d'un effet antioxygène proprement dit.

Mais lorsqu'on ajoute de l'acide sulfureux à un vin jeune n'en ayant jamais reçu, que ce vin contienne ou non de l'oxydase, cette addition entraîne une diminution de l'oxydabilité, c'est-à-dire de la vitesse de combinaison de l'oxygène, qui est le signe d'un effet antioxygène.

Nous avons effectué sur des vins blancs nouveaux, riches en oxydase et additionnés d'alcool, un certain nombre de déterminations d'oxydabilité, soit par la technique hydrosulfite, soit par la méthode manométrique, déterminations qui sont résumées dans l'expérience suivante

donnant les centimètres cubes d'oxygène consommés à la température de 10° (dans certains cas, l'oxydabilité du n° 3 s'est montrée plus grande que celle du n° 2).

	Oxygène consommé en cm ³ par litre	
	en 3 jours.	en 15 jours.
	Technique hydrosulfite.	Technique manométrique.
1) Vin sans aucune trace de SO ² , ni libre, ni combiné.....	6,0	103
2) Le même avec des traces de SO ² libre.....	3,4	12
3) Le même avec 100 milligrammes de SO ² libre.....	2,2	10
4) Le même chauffé à 80°, sans traces de SO ²	2,1	7
5) Le même chauffé à 80° avec 100 milligr. de SO ² libre.	1,7	4

Les trois premiers vins contiennent de l'oxydase, et l'addition d'acide sulfureux a diminué l'oxydabilité du vin au lieu de l'accroître en consommant lui-même de l'oxygène, comme nous l'avons toujours vu jusqu'à maintenant; il semble avoir eu pour effet de détruire la diastase. Mais, cette manière de voir ne permettrait pas d'interpréter cette même diminution d'oxydabilité par une addition d'acide sulfureux dans les deux derniers vins où l'oxydase a été détruite par la chaleur.

Au contraire, cet effet antioxygène se comprend très bien dans l'hypothèse de Laborde [26 et 28] de la formation entre l'acide sulfureux et les matières tannoïdes d'un complexe qui serait moins oxydable que ses éléments séparés.

Egalement elle permet d'interpréter les faits que nous exposerons plus loin (p. 37) concernant l'oxydation de solutions d'acide sulfureux et de tannin en présence de sels métalliques.

Rappelons que Laborde a été amené à formuler cette hypothèse pour interpréter les faits suivants qu'il avait observés. Tout d'abord, lorsqu'on traite par l'acide sulfureux un vin atteint de casse oxydasique (précipitation du colorant par oxydation excessivement rapide grâce à la présence d'oxydase), la diastase, après disparition de l'acide sulfureux libre, est détruite si le vin a été aéré; au contraire, elle reprend toute son activité si le vin est resté à l'abri rigoureux de l'air; l'oxygène est par conséquent l'agent destructeur de la diastase, et non l'acide sulfureux dont le rôle serait simplement de protéger la matière colorante de l'oxydation en s'unissant à elle. D'ailleurs, ce n'est pas du tout l'oxydabilité de l'acide sulfureux qui protège la matière colorante, car la quantité d'oxygène absorbée est infiniment supérieure à celle que l'acide sulfureux serait capable de combiner. Nous avons repris ces expériences sous la forme de déterminations manométriques qui nous ont conduit aux mêmes résultats.

§ III. — INFLUENCE CATALYTIQUE DES SELS MÉTALLIQUES

On sait que d'une manière générale les sels des métaux lourds, fer et cuivre en particulier, sont des catalyseurs positifs ou accélérateurs de l'oxydation (V. Warburg [51]) et que les substances ayant des radicaux

phénoliques; tels que l'hydroquinone, le tanin, sont des catalyseurs négatifs ou antioxygènes (V. notamment : Lumière et Seyewetz [33 bis], Moureu et Dufraisse [37]). On trouvera l'exposé complet et indispensable des faits et des théories relatifs aux oxydations et aux réductions en général dans l'ouvrage récent de Wurmser [53].

Les sels métalliques et le tanin étant présents dans le vin, il était intéressant de préciser le rôle que joue dans son oxydation ces actions catalytiques, rôle déjà prévu par plusieurs auteurs (Trillat et Sauton [49], Laborde [32], Dubaqué [41], Mathieu [35], Grandchamp [22]). L'expérience va nous montrer que l'importance de ces phénomènes est fondamentale.

Nous avons effectué sur ce sujet un grand nombre de déterminations dont les résultats sont parfaitement concordants, et qui peuvent se ramener à deux groupes : déterminations faites sur des solutions alcooliques et déterminations faites sur des vins, le plus généralement d'ailleurs sur des vins blancs.

a) Déterminations sur des solutions.

Nous avons préparé une solution ainsi définie :

Degré alcoolique	15°
Acide tartrique	7 g. par litre.
Acidité réelle	pH 3.

et une autre solution ayant la même composition, mais contenant en plus :

Acide tannique	5 g. par litre.
----------------------	-----------------

Ces solutions sont réparties en petits flacons qui reçoivent des additions d'ion ferreux, d'ion cuivrique, d'acide sulfureux exprimées en milligrammes par litre sur le tableau suivant, qui donne les quantités d'oxygène consommé en centimètres cubes, par litre au bout de sept jours à 15°.

	Sans acide tannique.	Avec acide tannique.
1) Témoin.....	0	0,6
2) + 20 Fe,.....	0	1,3
3) + 2 Cu.....	0	0,6
4) + 300 SO ₂	0,4	3,6
5) + 300 SO ₂ + 20 Fe.....	5,2	4,1
6) + 300 SO ₂ + 20 Fe + 2 Cu.....	6,1	4,1

CONCLUSIONS.

1° L'oxydation de l'acide sulfureux, insignifiante en l'absence de catalyseurs, au moins en quelques jours, est considérable en présence de fer et encore plus en présence de fer et de cuivre.

2° L'oxydation du tanin, très faible en l'absence de fer, est catalysée par lui et non par le cuivre.

3° En l'absence de sels métalliques, l'oxydabilité d'une solution d'acide tannique et d'acide sulfureux est très supérieure à la somme

des oxydabilités d'une solution d'acide tannique et d'une solution d'acide sulfureux, et inversement en présence de sels métalliques.

AUTRES DÉTERMINATIONS.

Indépendamment de cet effet particulier du tanin, qui fera l'objet du paragraphe suivant, nous avons effectué des déterminations d'oxydabilité sur des solutions alcooliques à pH 3 de tanins de diverses origines; les résultats suivants montrent l'influence des catalyseurs métalliques (15 mmgrs de fer et 2 mmgrs de cuivre par litre) et permettent en même temps de comparer les oxydabilités des solutions de tanin et des vins. Le tableau indique le nombre de centimètres cubes d'oxygène absorbés à 25° en sept jours, et en un jour pour les vins.

Concentration en tanin	En 7 jours.		En 1 jour.
	0 gr. 5 par litre.	5 grammes par litre.	
Tanin de rafles	0,8	2,3	»
Tanin de pépins	0,7	1,7	»
Acide tannique	0,8	2,5	»
Tanin de rafles + Fe + Cu	2,1	2,9	»
Tanin de pépins + Fe + Cu	2,1	2,5	»
Acide tannique + Fe + Cu	2,3	3,6	»
Vin blanc sans SO ² libre	3,5	»	1,5
Vin rouge	»	5,8	3,2

On voit tout d'abord que les sels métalliques augmentent la vitesse d'oxydation beaucoup moins dans les solutions à 5 grammes par litre que dans les solutions à 0,5 g., ce qui fait prévoir que leur influence est moins sensible dans les vins rouges que dans les vins blancs; les vins rouges ont en effet une teneur en matières tannoides de l'ordre de 5 grammes par litre et les vins blancs de l'ordre de 0,5 par litre.

On voit en outre que l'oxydabilité d'un vin blanc sans acide sulfureux libre est nettement supérieure à celle d'une solution de tanin à 0,5 g. par litre, c'est-à-dire à concentration de même ordre que dans le vin, et en présence des mêmes catalyseurs métalliques. De même, l'oxydabilité d'un vin rouge est supérieure à celle d'une solution de tanin à 5 grammes par litre. Il résulte de là que le tanin n'est pas le seul corps qui s'oxyde; nous verrons au chapitre V (p. 62 et 70) le rôle de l'acide sulfureux même dans les vins qui n'en contiennent pas à l'état libre.

b) Déterminations sur des vins.

On élimine d'un vin blanc, par des additions de ferrocyanure de potassium, le fer et le cuivre de ce vin qui contient environ 100 milligrammes d'acide sulfureux par litre, 24 milligrammes de fer et 1,4 mg. de cuivre. Cette élimination de fer et du cuivre par le ferrocyanure constitue un procédé expérimental commode et utile; il faut faire attention que l'élimination complète du fer est souvent assez difficile; elle nécessite un collage simultané et souvent un excès de ferrocyanure.

Le tableau suivant donne, pour des additions diverses exprimées en milligrammes par litre, l'oxydabilité déterminée à l'aide de la technique hydrosulfite par l'oxygène consommé en sept jours (et trois jours) à 15°.

	En 7 jours.	En 3 jours.
1) Témoin (24 Fe + 1,4 Cu)	5,5	3,2
2) Ajouté 24 Fe	5,8	3,8
3) Enlevé 4 Fe.....	2,0	»
4) Enlevé 16 Fe.....	0,9	»
5) Enlevé 24 Fe + 1,4 Cu et ajouté 0.....	0	»
6) » » 24 Fe.....	1,9	»
7) » » 30 Fe.....	2,8	»
8) » » 1,4 Cu.....	2,3	»
9) » » 24 Cu.....	4,7	»
10) » » 24 Fe + 1,4 Cu..	5,1	»

CONCLUSIONS.

1° Lorsqu'on enlève des doses croissantes de fer, l'oxydabilité décroît, d'abord très brusquement parce que le cuivre est enlevé en premier lieu, ensuite progressivement jusqu'à devenir nulle, au moins pendant quelques jours; en poursuivant plus longtemps l'expérience on voit diminuer la teneur en oxygène dissous.

2° Si on ajoute du fer, l'oxydabilité augmente à mesure qu'on augmente la dose, mais ne reprend pas sa valeur initiale, même pour des doses élevées.

3° L'oxydabilité reprend sa valeur initiale si on ajoute du fer et du cuivre aux doses initiales.

4° Pour une même teneur, le pouvoir catalytique du cuivre est plus élevé que celui du fer.

Dans les vins rouges on constate que l'élimination des sels métalliques par le ferrocyanure diminue beaucoup l'oxydabilité, mais sans la réduire à zéro.

Corrélativement à ces faits, l'expérience montre par exemple que la maderisation des vins blancs est beaucoup plus rapide si on leur ajoute un peu de fer et surtout quelques milligrammes de cuivre par litre.

Dans le chapitre suivant, nous serons amené à suivre de très près et à interpréter ces phénomènes.

§ IV. — INFLUENCE DU TANIN DANS L'OXYDATION DES VINS. SON EFFET ANTIOXYGÈNE

Le tanin intervient dans l'oxydabilité des vins à un double point de vue : il est une substance très oxydable, et à ce titre il tend à augmenter l'oxydabilité des vins; il possède un effet antioxygène, et à ce titre il tend à diminuer l'oxydabilité. Il importe de préciser l'importance de chacun de ces effets suivant les conditions et en particulier suivant les vins.

a) Déterminations sur des solutions.

Le tableau de la page 35 nous a montré les deux points suivants :

1° En l'absence de sels métalliques, l'oxydabilité d'une solution d'acide tannique et d'acide sulfureux est très supérieure à la somme des oxydabilités d'une solution d'acide tannique et d'une solution d'acide sulfureux aux mêmes concentrations;

2° En présence de sels métalliques, les solutions d'acide tannique et d'acide sulfureux devraient avoir théoriquement pour oxydabilité la somme des oxydabilités de l'acide tannique en présence de sels métalliques, de l'acide sulfureux en présence de sels métalliques et de l'acide sulfureux en présence d'acide tannique. Or, non seulement il est loin d'en être ainsi, mais encore les solutions 5 et 7 d'acide sulfureux en présence de sels métalliques ont consommé moins d'oxygène en l'absence qu'en la présence d'acide tannique; l'acide tannique diminue donc la vitesse de combinaison de l'oxygène dans les solutions d'acide sulfureux et de sels métalliques.

Tout se passe comme si le tanin catalysait fortement l'oxydation de l'acide sulfureux en l'absence de sels métalliques, et jouait, au contraire, le rôle d'antioxygène en présence de sels métalliques.

Ce résultat important a été confirmé par un grand nombre d'expériences et également dans des déterminations manométriques. Tous les tanins essayés, en particulier du tanin de rafles et du tanin de pépins de raisins, et même l'acide gallique ont présenté ce même effet à des degrés divers. Le tableau suivant présente une série de déterminations par la technique hydrosulfite portant sur un tanin de rafles et un tanin de pépins. Il donne la quantité d'oxygène absorbé en centimètres cubes par litre en trente heures à 23° par des solutions alcooliques d'acide tartrique à pH 3 dans lesquelles on effectue diverses additions (0,5 ou 5 grammes par litre du tanin essayé, 300 milligrammes d'acide sulfureux, 15 milligrammes de fer et 2 milligrammes de cuivre par litre).

Teneur en tanin	Sans tanin	Tanin d. rafles		Tanin de pépins	
	0	0,5 gr. par litre	0 gr. pa litre	0,5 gr. par litre	5,0 gr. par litre
1) + O	»	0	0,3	0	0,3
2) + Fe + Cu	»	0,2	0,5	0,2	0,5
3) + SO ²	0	»	»	»	»
4) + SO ² + Fe + Cu	4,0	»	»	»	»
5) + SO ²	»	1,9	2,9	2,1	3,1
6) + SO ² + Fe + Cu	»	2,0	2,8	2,9	3,3

Ces nombres indiquent immédiatement :

- un effet catalytique du tanin en l'absence de sels métalliques.
- un effet antioxygène en présence de catalyseurs métalliques.

En effet, la comparaison de 5 avec 2 et 3 démontre la première proposition; et l'oxydabilité de 6, qui pourrait être théoriquement la somme

des oxydabilités de 2, 4 et 5, est nettement inférieure à celle de 4 seulement, ce qui démontre la deuxième proposition.

On remarque enfin qu'avec 0,5 g. par litre de tanin l'effet antioxygène est plus marqué qu'avec 5 grammes par litre, dose pour laquelle cet effet est en partie masqué par l'oxydabilité propre du tanin.

b) Déterminations sur des vins.

Cet effet antioxygène du tanin vis-à-vis de l'acide sulfureux, clairement démontré par les déterminations qui précèdent, intervient évidemment dans l'oxydation des vins blancs contenant de l'acide sulfureux libre; mais il est souvent masqué par l'oxydabilité propre du tanin ajouté.

Par contre, dans les vins blancs sans acide sulfureux libre, l'action antioxygène du tanin est mise en évidence par les oxydabilités suivantes, relatives à deux vins différents; l'importance de cette action est, comme on le voit, très variable et parfois considérable :

	Vin n° 1.	Vin n° 2.
Sans addition d'acide tannique.....	3,1	3,2
Avec 5 grammes par litre d'acide tannique.....	0,6	2,6

De même, des déterminations faites avec les flacons manométriques de Warburg (p. 15) nous ont donné pour l'oxygène consommé en huit jours à 21° 7 par un vin blanc de Bourgogne sans acide sulfureux libre :

- dans le témoin : 3,8 cc. par litre;
- avec 5 grammes d'acide tannique par litre : 2,9 cc. par litre.

Ces résultats établissent que l'effet antioxygène du tanin s'étend à d'autres éléments oxydables que l'acide sulfureux, puisqu'il est sensible et même tout particulièrement dans les vins qui n'en contiennent pas à l'état libre.

CONCLUSIONS.

En résumé, le tanin a dans les vins un effet antioxygène réel en ce sens qu'il diminue réellement la vitesse de combinaison de l'oxygène avec les éléments oxydables, par exemple l'acide sulfureux.

L'action du tanin ne se borne pas à consommer une fraction de l'oxygène disponible et à protéger ainsi, par son oxydabilité propre, les autres éléments oxydables; mais elle consiste surtout dans une diminution de l'oxydabilité, comme il découle immédiatement des résultats précédents.

Au point de vue pratique, cet effet antioxygène explique certainement la stabilité que le tanin donne aux vins rouges vis-à-vis des précipitations de la couleur par oxydation.

Il paraît bien, d'une manière générale, que tous les vins, blancs et

rouges, ont besoin, pour leur conservation, d'une substance qui les protège contre l'oxydation. Dans les vins rouges, cette protection est suffisamment assurée par l'effet antioxygène du tanin. Dans les vins blancs, il est probable que leur faible teneur en matière tannoïdes est le facteur qui nécessite absolument pour assurer leur conservation, l'emploi de l'acide sulfureux à doses toujours plus élevées que dans les vins rouges.

§ V. — INFLUENCES DIVERSES

a) Influence de la température.

Nous avons étudié systématiquement l'influence de la température sur la vitesse de consommation de l'oxygène dissous dans le cas particulier des vins blancs saturés dans l'air à la température de 20° et contenant

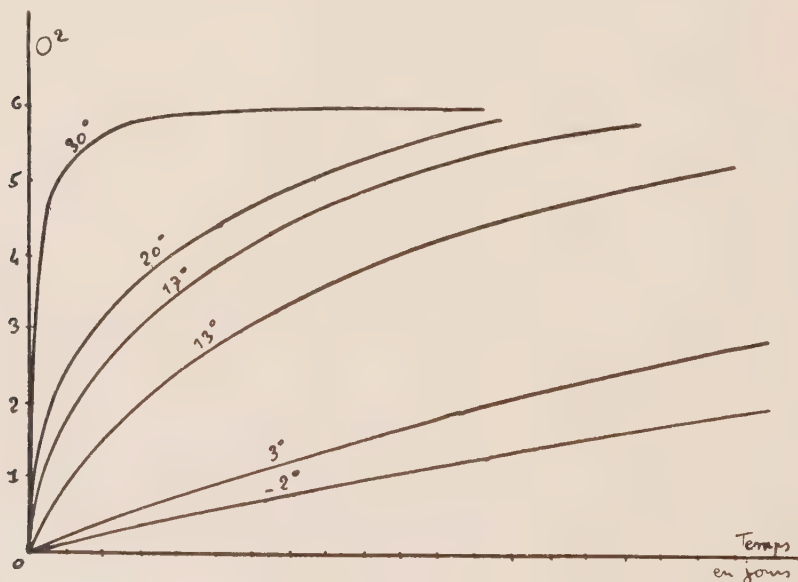


FIG. 9.

60 milligrammes par litre d'acide sulfureux libre. Nous avons obtenu les nombres suivants, représentés également par les courbes de la figure 9.

Oxygène consommé au bout de :

	12 heures.	1 jour.	3 jours.	6 jours.	10 jours.	20 jours.
A 30°	4,1	5,0	6,0	6,0	6,0	6,0
A 20°	»	2,8	3,7	4,7	5,5	6,0
A 17°	»	1,8	3,1	4,2	5,0	6,0
A 13°	»	1,0	2,0	3,1	4,0	5,2
A 3°	»	»	0,8	1,0	1,7	2,9
A - 2°	»	»	0,3	0,6	1,0	2,1

De ces nombres, on déduit que dans un vin blanc contenant 60 milligrammes d'acide sulfureux libre, mis à l'abri de l'air après saturation dans l'air, la totalité de l'oxygène dissous est épuisée approximativement en :

4 mois à	2°,
3 mois à	3°,
25 jours à	13°,
18 jours à	17°,
14 jours à	20°,
3 jours à	30°,

et ajoutons quelques minutes à 80°, d'après d'autres déterminations.

Ces derniers nombres doivent être doublés ou triplés pour les vins privés d'acide sulfureux libre.

Les vins rouges n'ont pas été envisagés systématiquement, mais quelques chiffres trouvés sont du même ordre que ceux relatifs aux vins blancs contenant 60 milligrammes d'acide sulfureux libre, et si on veut se contenter d'une approximation, comme il suffit souvent en pratique, on peut considérer que les temps nécessaires à l'épuisement de l'oxygène dissous sont à peu près les mêmes.

Pratiquement, il en résulte que, suivant la température de conservation, un vin peut, après avoir dissous de l'oxygène, en garder en dissolution pendant plusieurs mois, ou seulement pendant quelques jours; or cette donnée, la présence ou l'absence d'oxygène dissous, est souvent très importante à considérer.

b) Influence de la lumière.

La lumière solaire n'a pas d'influence sensible lorsque son action est de courte durée.

Mais si son action est très prolongée, elle accroît beaucoup la vitesse de consommation de l'oxygène comme le montrent nettement les nombres donnés par Pasteur [39]. Dans des déterminations manométriques sur des vins très divers, nous avons retrouvé des résultats semblables; dans une expérience, des vins ont absorbé en un mois environ 25 p. 100 de l'oxygène présent à l'obscurité et 50 p. 100 à la lumière.

c) Influence de la pasteurisation.

Le chauffage à une température comprise entre 65° et 90° a pour effet de combiner rapidement l'oxygène en dissolution, mais ce que nous considérons ici ce sont des vins saturés d'air après pasteurisation.

Nous connaissons deux effets de la pasteurisation : la destruction des microorganismes, dont la plupart sont de grands consommateurs d'oxygène, et la destruction des diastases, en particulier de l'oxydase, qui accélère considérablement la fixation de l'oxygène sur les éléments oxydables du vin.

La détermination de la vitesse d'oxydation par la technique hydro-sulfite permet évidemment d'apprécier ces effets de destruction. Mais

comme nous l'avons dit (p. 29), l'action des microorganismes a toujours été éliminée dans nos expériences en portant le degré alcoolique vers 16° ou par l'acide sulfureux; en outre, nous avons laissé de côté les vins contenant de l'oxydase.

L'expérience montre que la pasteurisation n'a aucun effet sur l'oxydabilité des vins dépourvus de microorganismes actifs et d'oxydase; il était nécessaire de le vérifier parce que, dans certains cas (p. 113), la pasteurisation diminue en apparence le pouvoir réducteur des vins.

CHAPITRE IV

CORPS INTERMÉDIAIRES DE L'OXYDATION DU VIN

Des déterminations de divers ordres nous ont permis de déceler d'abord fortuitement et d'étudier ensuite systématiquement les corps intermédiaires de l'oxydation des vins [42].

§ I. — PRÉSENCE DE CORPS OXYDANTS INTERMÉDIAIRES AU COURS DE L'OXYDATION DES VINS

a) Caractérisation des oxydants intermédiaires.

L'usage simultané des deux méthodes de dosage de l'oxygène dissous par extraction et par l'hydrosulfite nous a conduit à des résultats qui peuvent être groupés dans les deux expériences suivantes.

PREMIÈRE EXPÉRIENCE.

1° Un vin blanc contenant de l'acide sulfureux libre, privé d'oxygène par un long repos à l'abri de l'air, est saturé par agitation dans l'air. Un dosage d'oxygène immédiatement après saturation donne, en centimètres cubes, par litre :

par la méthode hydrosulfite, 6,0;

par la méthode d'extraction, 6,1.

2° Après quelques heures de repos et sans nouvelle saturation, on trouve :

par la méthode hydrosulfite, 5,9;

par la méthode d'extraction, 5,0.

3° Dans les mêmes conditions, mais après une nouvelle saturation dans l'air :

par la méthode hydrosulfite, 6,9;

par la méthode d'extraction, 6,1.

Il apparaît qu'au moment de la seconde analyse le vin n'est plus saturé d'oxygène, comme l'indique l'extraction : il n'en contient que

5,0 cc. par litre; mais, par contre, l'oxygène disparu (1 cc. environ) existe sous forme d'un autre composé chimique, ayant sur le carmin d'indigo décoloré la même action que l'oxygène moléculaire. Une nouvelle agitation dans l'air (3°) ramène la teneur en oxygène dissous au même nombre qu'au début, comme l'indique l'extraction, et augmente d'autant (1 cc.) le nombre donné par l'hydrosulfite.

En comparant le vin à l'état 1 et le vin à l'état 3, on voit qu'ils contiennent la même dose de gaz oxygène dissous, mais le vin 3 contient en plus un élément oxydant qui n'est pas du gaz oxygène dissous, mais qui a sur le carmin d'indigo décoloré par l'hydrosulfite la même action que lui.

DEUXIÈME EXPÉRIENCE.

10 litres de vin blanc contenant 95 mg. par litre d'acide sulfureux libre, privés d'oxygène par un long repos à l'abri de l'air, sont exposés à l'air dans un grand flacon. Le tableau suivant donne les nombres trouvés en centimètres cubes au bout de temps variables, sans ou avec saturation préalable, par l'hydrosulfite et par extraction.

	AU BOUT DE					
	10 jours	22 jours	34 jours	39 jours	43 jours	52 jours
SO ² libre (en milligr. par litre).....	31	20	traces	traces	traces	levin fermenté
A. Sans saturation préalable du vin :						
1° par l'hydrosulfite.....	3,4	6,0	12,0	13,4	6,9	3,0
2° par extraction.....	»	»	»	2,0	2,1	0,5
B. Après une saturation du vin :						
1° par l'hydrosulfite.....	»	»	»	17,5	10,9	10,5
2° par extraction.....	»	»	»	5,9	6,2	»

Au bout de trente-neuf jours, la majeure partie des corps oxydants agissant sur l'hydrosulfite sont constitués par autre chose que du gaz oxygène dissous, gaz dont le vin est loin d'être saturé, puisqu'ils n'en contiennent que 2 cc. par litre. Ces éléments oxydants autres que l'oxygène sont représentés par la différence entre 13,4 et 2,0, soit 11,4; c'est-à-dire que leur teneur est beaucoup plus élevée que la teneur en oxygène, et beaucoup plus élevée aussi que dans l'expérience précédente, où il n'y en avait que 1 cc.

Si, à ce moment, le vin est agité dans l'air, il se sature d'oxygène, dont la teneur passe de 2 à 5,9, soit une augmentation de 3,9; et le nombre donné par l'hydrosulfite augmente très approximativement de la même quantité : 4,1, différence entre 13,4 et 17,5; la teneur en éléments oxydants reste la même : 11,6, différence entre 17,5 et 5,9.

Les mêmes observations peuvent être faites au bout de quarante-trois jours et de cinquante-deux jours.

Le tableau suivant donne pour cette expérience, toujours en centimètres

cubes par litre, la teneur en oxygène dissous et la teneur en éléments oxydants déterminés par deux méthodes entièrement différentes :

- a) par la comparaison des chiffres hydrosulfite et des chiffres extraction, comme nous venons de le faire;
- b) par la seule considération des chiffres donnés par l'hydrosulfite, par un procédé que nous indiquerons plus loin (p. 46).

		Au bout de		
		39 jours.	43 jours.	52 jours.
a	{ Teneur en oxygène dissous....	2,0	2,1	0,5
	{ Teneur en éléments oxydants..	11,4	4,8	4,3
b	{ Teneur en oxygène dissous....	1,8	1,9	0,4
	{ Teneur en éléments oxydants..	11,6	8,0	4,6

Nous exprimerons ces corps oxydants en centimètres cubes d'oxygène par litre, tels que nous les donnent les dosages par l'hydrosulfite; ce qui est tout à fait légitime, puisque la disparition de *v* cc. d'oxygène moléculaire a pour conséquence la formation d'une quantité de corps oxydants capables d'oxyder la même quantité de carmin d'indigo décoloré que *v* cc. d'oxygène.

b) Nature des oxydants intermédiaires.

Quels sont ces corps oxydants que nous venons de déceler et que nous avons même le moyen de doser?

Ils nous apparaissent comme des corps intermédiaires de l'oxydation du vin par l'air atmosphérique, se formant dès que le vin contient de l'oxygène, et au détriment d'une fraction de cet oxygène, à la suite d'une agitation ou d'une exposition à l'air, et disparaissant après la combinaison de l'oxygène dissous.

Ces substances ont un pouvoir oxydant plus grand que celui de l'oxygène moléculaire, car les vins qui en contiennent, au moment où ils sont introduits dans l'appareil à hydrosulfite, colorent le carmin d'indigo avec beaucoup plus de rapidité et de vivacité que les vins qui n'en contiennent pas.

En somme, on peut prévoir dès maintenant, et nous le montrerons par la suite, qu'il existe dans les vins certains corps qui sont directement oxydés par l'oxygène moléculaire, avec formation de corps oxydants instables; d'autres substances, qui ne seraient pas oxydées par l'oxygène moléculaire, s'oxydent secondairement, grâce aux corps oxydants formés dans la première réaction. En somme, l'oxydation comporterait deux phases : fixation d'oxygène sur certains corps, qui oxydent à leur tour les substances oxydables.

Parmi ces oxydants intermédiaires formés au cours de l'oxydation du vin, signalons l'ion ferrique et l'ion cuivrique. En effet, des solutions de sels ferriques ou de sels cuivriques versées dans l'appareil servant au dosage de l'oxygène par l'hydrosulfite bleussent le carmin décoloré et exigent, pour ramener la couleur au bleu, des quantités d'hydrosulfite

correspondant à la quantité d'oxygène qu'ils cèdent en passant à la forme réduite.

Mais les dosages des ions ferrique (p. 52) et cuivrique (p. 53) dans les vins montrent qu'ils n'interviennent que pour une faible part dans la teneur en oxydants intermédiaires formés au cours de l'oxydation; en effet, cette teneur, exprimée en oxygène, est dans un vin aéré, généralement comprise entre 0,5 et 2 cc. par litre, tandis que la teneur en ions ferrique et cuivrique correspond à une quantité d'oxygène comprise entre 0,3 et 0,6 cc. par litre, toujours inférieure en tout cas à 0,8 (0,1 cc. d'oxygène correspond à 1 mg. de fer ou 1,1 mg. de cuivre). En somme, la teneur en oxydants intermédiaires autres que les ions métalliques au maximum est généralement comprise entre 0,5 et 1,5 cc., parfois davantage.

Nous verrons au chapitre VII (p. 93) que dans certains cas l'ion ferrique prend une forme complexe, sous laquelle il agit également sur le carmin d'indigo décoloré par l'hydrosulfite; mais cette forme complexe ne suffit pas davantage à expliquer ces teneurs en oxydants intermédiaires, parce qu'elle est en quantité moindre et qu'elle apparaît beaucoup plus lentement qu'eux.

Signalons enfin que l'aldéhyde acétique n'intervient pas dans ces teneurs, car, additionnée à un vin, elle ne colore pas le carmin d'indigo décoloré.

Il y a, par conséquent, d'autres oxydants intermédiaires, dont nous ignorons la nature, que ceux résultant de la présence d'ions métalliques.

REMARQUE.

La présence de ces corps oxydants intermédiaires satisfait pleinement aux faits connus groupés sous le nom d'autoxydation et d'activation de l'oxygène; on pourrait donc les appeler peroxydes. La première réaction serait la réaction d'autoxydation au cours de laquelle se forment des peroxydes instables; ceux-ci oxydent secondairement d'autres substances qui ne seraient pas oxydées par l'oxygène moléculaire.

Mais l'étude présente ne fait appel à aucune théorie; elle a pour unique objet la recherche, dans le cas particulier des vins, des faits et de leurs relations.

c) Dosage rapide des oxydants intermédiaires.

Il est facile de voir que le seul usage de la méthode de dosage par l'hydrosulfite, employée trois fois, permet de doser dans un vin quelconque l'oxygène dissous et les oxydants intermédiaires.

1° Sur un échantillon de vin privé d'oxygène dissous, distinct de l'échantillon examiné, et n'ayant pas subi le contact de l'air depuis longtemps, le dosage effectué après une saturation, à la température t , donne la teneur maximum en oxygène que le vin peut tenir à cette température, teneur que nous désignerons par O^2 max. On sait que O^2 max. varie peu d'un vin à un autre : on peut donc à la rigueur se dispenser d'effectuer ce premier dosage en prenant un chiffre moyen, par exemple 6,0 cc. pour une saturation faite à 18°.

2° Sur une prise de l'échantillon à examiner, le dosage effectué sans saturation préalable donne la somme de l'oxygène moléculaire dissous O^2 et des oxydants intermédiaires que nous représenterons par O^3 , soit $O^2 + O^3$.

3° Sur une prise de ce même échantillon à examiner, le dosage effectué, après saturation dans l'air à la température t , donne la somme de O^2 max., déterminé en (1°), et des oxydants intermédiaires O^3 , soit O^2 max. + O^3 .

Ces trois déterminations effectuées, une simple soustraction donne O^3 d'après (1°) et (3°), ensuite O^2 d'après (2°).

Voici un exemple. La première expérience indiquée au début du chapitre, dans laquelle un vin d'abord privé d'oxygène est ensuite saturé et abandonné à lui-même quelques heures, on a trouvé les nombres suivants :

1° O^2 max.....	6,0 cc. par litre
2° $O^2 + O^3$	5,9 cc. par litre
3° O^2 max + O^3	6,9 cc. par litre

On en déduit :

$$O^2 = 5,0 \text{ cc. par litre,}$$

$$O^3 = 0,9 \text{ cc. par litre.}$$

Ce sont exactement les résultats trouvés précédemment (p. 44) par la comparaison entre les chiffres donnés par la méthode hyposulfite et les chiffres donnés par la méthode extraction. Mais il est évident que la méthode que nous venons de décrire est beaucoup plus rapide, puisqu'elle ne fait pas appel aux dosages par extraction.

La deuxième expérience décrite au début du chapitre permet les mêmes calculs et les mêmes vérifications; le tableau de la page 43 donne en (a) les chiffres donnés par la première méthode et en (b) les chiffres donnés par la méthode rapide (on avait O^2 max = 5,9); tous ces chiffres, parfaitement concordants, découlent du tableau de la page 44.

Ainsi, nous croyons avoir signalé un moyen simple et sûr de doser les corps oxydants formés au cours des oxydations.

d) Conditions de formation des oxydants intermédiaires.

Précisons les conditions de formation de ces corps. Prenons un vin blanc quelconque privé d'oxygène dissous par un repos suffisant à l'abri de l'air. Après saturation par agitation dans l'air à une certaine température, le dosage par l'hydrosulfite donne un certain chiffre, par exemple 6 cc. par litre.

Ce vin est abandonné à lui-même dans des conditions expérimentales variées : avec ou sans air, à la lumière ou à l'obscurité, à des températures différentes, et avec des doses variées d'acide sulfureux et d'éléments divers. Au bout de temps différents, on effectue une saturation par agitation dans l'air et un dosage par l'hydrosulfite; les chiffres obtenus, qui ne sont immédiatement comparables aux premiers que si la saturation a été faite à la même température, donnent, par différence avec eux, la teneur en oxydants intermédiaires dans chaque cas.

On constate que cette teneur croît très vite au début, pendant quelques minutes ou quelques heures suivant les vins, jusqu'à une certaine limite très variable avec les vins et les conditions de l'expérience, et généralement comprise entre 0,5 et 2,0, exprimés en centimètres cubes d'oxygène. Il n'a pas été possible d'établir de relations précises entre ces teneurs limites et la composition des vins ou les conditions de l'expérience. Cependant, on trouve très nettement des vins qui contiennent toujours des teneurs particulièrement élevées; et, dans un vin donné, dans des conditions d'aération données, la lumière solaire tend à élever cette teneur.

La variété et l'irrégularité des chiffres obtenus, même lorsqu'il s'agit d'un même vin, tiennent évidemment à l'instabilité de ces corps oxydants, qui ne sont que des produits intermédiaires constamment formés et constamment détruits.

Après avoir atteint son maximum, la teneur limite subit de légères oscillations, qui ne paraissent obéir à aucune loi.

Dans certains cas, la teneur en oxydants intermédiaires atteint des chiffres très élevés, par exemple 11 cc. par litre dans la seconde expérience, indiquée au début du chapitre. Certains vins seuls présentent ce phénomène, et en général une teneur élevée en cuivre est nécessaire. Par exemple, dans des expériences, nous avons constaté qu'en ajoutant 10 milligrammes de cuivre par litre à des vins maintenus ensuite à l'abri de l'air, la teneur en corps oxydants, exprimés en oxygène, s'est élevée en quelques jours de 4,5 cc. par litre. Fait curieux et inexplicable : la teneur en acide sulfureux libre s'est en même temps abaissée de 25 milligrammes, pour remonter ensuite à la teneur initiale, en même temps que la teneur en corps oxydants s'abaissait jusqu'à devenir nulle.

Ajoutons qu'une autre circonstance de formation d'une teneur élevée en oxydants intermédiaires est la propriété qu'ont certains vins de transformer abondamment l'ion ferrique en fer complexe (p. 93).

Si, après aération, un vin est abandonné à l'abri de l'air, sa teneur en oxygène diminuant progressivement, la teneur en corps oxydants ne subit pas de diminution régulière. Lorsque tout l'oxygène dissous est combiné, la majeure partie de ces corps a disparu, mais nous avons vu (p. 13) que le dosage par l'hydrosulfite en indique encore des traces : 0,2 à 0,4 cc. par litre. Ces traces persistent un temps très long, à moins d'exposer le vin à la lumière solaire, auquel cas, au bout de quelques semaines, elles disparaissent complètement.

Nous aurons à revenir sur ces phénomènes (chap. VI, p. 80), mais nous pouvons noter dès maintenant l'existence de deux catégories d'oxydants intermédiaires, différant par la facilité avec laquelle ils sont réduits, en d'autres termes par leur pouvoir oxydant :

1° Ceux qui n'apparaissent qu'au cours de l'oxydation des vins, c'est-à-dire en présence d'oxygène; ce sont des oxydants intermédiaires forts.

2° Ceux qui persistent longtemps après disparition de l'oxygène dissous : ce sont des oxydants intermédiaires faibles, moins abondants que les premiers.

e) Application à la technique hydrosulfite.

Les résultats précédents vont nous permettre de préciser certains points particuliers relatifs à l'application de la technique hydrosulfite, décrite au chapitre précédent (p. 28) pour la détermination des vitesses d'oxydation. La première expérience décrite au début du chapitre (p. 43) explique clairement les remarques que nous allons développer.

Nous avons vu que pour mettre en œuvre la technique hydrosulfite, on agite le vin une demi-minute dans un égal volume d'air, à une certaine température; on le répartit ensuite dans des flacons; un premier dosage est effectué immédiatement et donne la teneur initiale en oxygène.

Supposons que cette teneur initiale soit de 5,8 cc. par exemple; immédiatement après la saturation, on a donc 5,8 pour teneur en O^2 , et zéro pour teneur en O^3 ; mais aussitôt commence la formation d'oxydants intermédiaires en quantités variables, 1,2 cc. par exemple, au détriment d'une quantité équivalente d'oxygène dissous; de telle sorte qu'au bout de quelques minutes ou de quelques heures, on a 4,6 pour O^2 et 1,2 pour O^3 ; mais le dosage par l'hydrosulfite donne toujours 5,8, somme de O^2 et O^3 .

En somme, ce que nous suivons dans la technique hydrosulfite, telle que nous l'avons décrite, ce n'est pas la diminution de O^2 , mais la diminution de $O^2 + O^3$ (que représentent en réalité les courbes 8 et 9). Précisément, cette manière de suivre la vitesse d'oxydation est beaucoup plus rationnelle que celle qui consisterait à suivre la diminution de l'oxygène O^2 , ce qui serait d'ailleurs tout aussi aisé.

En effet, l'oxygène sous forme d'oxydants intermédiaires (O^3) n'est pas définitivement consommé par les substances oxydables du vin, et la réaction intéressante, dont nous voulons connaître la vitesse, est en réalité l'oxydation des éléments oxydables par les oxydants intermédiaires.

En outre, les courbes de consommation de O^2 seraient irrégulières : elles monteraient très rapidement; ensuite, elles subiraient des irrégularités dues à l'instabilité de O^3 et des variations de sa teneur eu détriment de O^2 , variations que le dosage par l'hydrosulfite ne connaît pas.

On voit donc comment la technique hydrosulfite, outre ses avantages de rapidité et de sécurité, tient compte utilement de l'existence des oxydants intermédiaires.

Nous allons voir maintenant quelques précautions opératoires exigées par cette existence.

Le premier dosage d'oxygène par l'hydrosulfite, qui fixe la teneur initiale donne, nous l'avons vu (p. 18), des chiffres peu variables d'un vin à un autre, à la condition qu'ils ne contiennent pas ou seulement des traces d'oxydants intermédiaires au moment de la répartition en flacons. La présence d'oxydants intermédiaires se présente pratiquement dans les cas suivants : si le vin n'a pas subi un repos suffisant à l'abri de l'air depuis sa dernière aération; si on prolonge trop la saturation, plusieurs minutes; si, avant la saturation, le vin a déjà été manipulé avec aération; si le vin est réparti dans les flacons, ce qui entraîne une nouvelle aération, au bout d'un temps trop long après la saturation. En outre, il faut faire

attention qu'au moment du dosage le vin ne contienne plus de bulles d'air, provenant de la saturation.

Il est très aisé d'éviter ces circonstances, en particulier en ne manipulant le vin qu'à l'aide d'un siphon ou dans des flacons remplis de gaz carbonique; il est nécessaire de les éviter afin d'effectuer le départ de l'expérience avec une teneur en oxygène à peu près identique pour tous les échantillons, afin que les courbes de consommation de l'oxygène soient comparables pour toutes les déterminations; elles ne le seraient pas si la teneur initiale était plus élevée parce que la vitesse initiale d'oxydation en est fonction, et, en outre, la quantité totale d'oxygène consommé serait plus élevée.

Enfin, faisons une dernière remarque concernant les additions de sels métalliques (p. 35 et 54). Tandis que le fer est ajouté sous forme d'ion ferreux, qui n'agit pas sur le carmin d'indigo décoloré, le cuivre, au contraire, ne peut être ajouté que sous forme d'ion cuivrique (l'ion cuivreux précipiterait immédiatement), qui joue le rôle d'oxydant intermédiaire (p. 45). Par conséquent, le départ de l'oxydation se fait avec une teneur en $O^2 + O^3$ plus élevée que dans les échantillons qui n'ont pas reçu de cuivre, et il est bon, au moins lorsque l'addition de cuivre est importante, de compter la diminution de la teneur en $O^2 + O^3$ seulement à partir du moment où elle est revenue à la teneur du même vin saturé et exempt de cuivre.

§ II. — INTERVENTION DES IONS MÉTALLIQUES DANS L'OXYDATION DES VINS BLANCS

Nous avons vu, d'une part, l'effet catalytique des sels métalliques dans l'oxydation des vins (chap. III), d'autre part, la formation d'oxydants intermédiaires (chap. IV) au cours de l'oxydation des vins, et, parmi ces oxydants, nous avons déjà signalé précisément l'ion ferrique et l'ion cuivrique.

Ainsi ces deux faits apparaissent solidaires; le rôle catalytique des sels de fer et de cuivre serait précisément lié à leur propriété de former sous l'action de l'oxygène moléculaire des ions au maximum, véritables oxydants intermédiaires, jouant vis-à-vis des substances oxydables le rôle d'oxydant bien plus énergique que l'oxygène moléculaire. La catalyse de l'oxydation du vin par le fer et par le cuivre serait une catalyse par transport d'oxygène.

Nous allons essayer de préciser ces faits en faisant appel au dosage de ces ions, et uniquement en ce qui concerne les vins blancs.

a) Dosage du fer.

Nous avons mis au point [44] une méthode de dosage du fer total dans les vins blancs rapide, précise et sûre. Elle est basée sur la coloration bleue prise par les vins blancs additionnés de ferrocyanure de potassium et d'eau oxygénée. La coloration ainsi obtenue est comparée avec les colorations données par des liqueurs de chlorure ferrique de titre connu et additionnées de ferrocyanure de potassium.

L'échelle de comparaison est ainsi obtenue. On prépare une solution de chlorure ferrique en dissolvant 1 gramme de fil de fer pur dans de l'acide chlorhydrique et un peu d'acide azotique et en complétant à 1.000 cc.; à partir de cette solution, on prépare 6 liqueurs dont les titres sont : 3, 6, 9, 12, 15, 18 milligrammes par litre, liqueurs qui peuvent être conservées très longtemps.

Au moment d'effectuer une série de dosages, on prend 6 tubes à essai de même calibre; dans le premier, on verse 10 cc. de la liqueur à 3 milligrammes par litre, et ainsi de suite; puis une goutte d'une solution de ferrocyanure de potassium à 10 grammes par litre, fraîchement préparée, dans les trois premiers tubes; 2 gouttes dans les trois derniers; enfin, dans chaque tube, 3 gouttes d'eau oxygénée à 12 volumes (ceci dans le but d'oxyder, s'il y a lieu, l'ion ferreux qui se forme à la longue au détriment du chlorure ferrique et sous l'influence de moisissures réductrices). Les 6 colorations ainsi obtenues après agitation constituent une échelle colorimétrique de comparaison dont chaque terme est nettement plus foncé que le précédent. Au-dessus de 18 milligrammes par litre, les différences de teinte deviendraient trop peu sensibles. Cette échelle se conserve pendant quelques heures.

Pour le dosage proprement dit, on verse 10 cc. de vin à analyser dans un tube à essai du même calibre que les précédents; on ajoute trois gouttes de ferrocyanure à 10 grammes par litre; puis, après agitation, trois gouttes d'eau oxygénée à 12 volumes. En agitant, le vin prend immédiatement une teinte bleue qui est comparée avec les termes de l'échelle colorimétrique. Cette comparaison, très facile avec le bloc de Walpole, donne, à 1 milligramme près, la teneur en fer du vin.

La teinte bleue est due à la formation de ferrocyanure ferrique colloïdal qui reste à l'état de sol dans les témoins s'ils n'ont pas reçu d'eau oxygénée, mais floccule assez rapidement dans les vins, grâce à la présence d'électrolytes.

Deux cas particuliers sont à envisager :

1° Le vin ainsi coloré présente quelquefois, lorsqu'il est pauvre en fer, une teinte légèrement verte qui rend difficile la comparaison d'intensité avec les teintes bleues des étalons; on tourne la difficulté en plaçant derrière les étalons des tubes contenant du vin et derrière le tube de vin un tube contenant de l'eau. Si cette précaution ne suffit pas, il faut recommencer une nouvelle prise de 10 cc. de vin dans laquelle on ajoute simplement une goutte de ferrocyanure au lieu de trois.

2° On constate souvent que la coloration donnée par le vin est supérieure à celle de l'étalon 18; dans ce cas, on ajoute 10 cc. d'eau aux 10 cc. de vin colorés en bleu; après agitation, on recommence la comparaison. Si la teneur en fer du vin, obtenue en doublant le chiffre résultant de la comparaison, ne dépasse pas 30 milligrammes par litre, ce qui est la majorité des cas, le résultat trouvé est exact. Mais si la dose dépasse 30 milligrammes, il faut tenir compte de ce que les 3 gouttes de ferrocyanure à 1 p. 100 ajoutées aux 10 cc. de vin ne peuvent colorer que 0 mg. 30 à 0 mg. 35 de fer. On recommence donc une prise de 5 cc. de vin dans lequel on ajoute 10 cc. d'eau, 3 gouttes de ferrocyanure et 3 gouttes d'eau oxygénée.

La nécessité de recommencer l'essai est exceptionnelle puisqu'elle se présente seulement lorsque la teneur en fer est extérieure aux limites de 6 et 30.

En ajoutant à des vins des quantités connues de fer, on retrouve toujours par le dosage, très exactement les quantités ajoutées.

DOSAGE DE L'ION FERRIQUE.

Il est tout aussi facile de doser la fraction de ce fer qui est à l'état d'ion ferrique, en procédant à l'aide du ferrocyanure de la même manière, mais sans addition d'eau oxygénée et en faisant la comparaison avec l'échelle étalon immédiatement après l'addition de ferrocyanure de potassium. On prépare des étalons plus rapprochés que les précédents, contenant 1, 2, 3, 4, 5, 6 milligrammes de fer par litre; l'emploi d'une solution de ferrocyanure fraîchement préparée est ici essentiel, car une solution vieille donne une légère coloration bleue en l'absence d'ion ferrique.

Ici encore, si on ajoute à un vin une quantité connue de sel ferrique, on la retrouve très exactement par un dosage immédiat.

b) Variations des teneurs en ions ferriques et cuivriques.

Les chiffres suivants indiquent pour différentes conditions la dose de fer à l'état ferrique, en milligrammes par litre, dans trois vins contenant respectivement 6, 19 et 52 milligrammes de fer total par litre.

	Teneur en fer total.		
	6	19	52
Vin privé d'oxygène dissous par repos suffisant à l'abri de l'air...	0	0	0
Vin après un repos plus court à l'abri de l'air.....	1	2	2,5
Vin contenant une petite quantité d'oxygène dissous (1 cm ³ par litre) depuis 24 heures.....	2	4,5	7
Vin saturé d'oxygène dans l'air (6 cm ³ par litre) depuis 24 heures.	2	5	8
Vin exposé au contact de l'air depuis 10 jours.....	2,5	5	8

Donc la majeure partie du fer est à l'état d'ion ferreux, même si le vin est exposé à l'air depuis longtemps. Mais dès qu'un vin est aéré, une petite proportion d'ion ferreux passe à l'état d'ion ferrique et ne disparaît que par un repos suffisant à l'abri de l'air.

Lorsqu'un vin quelconque privé d'oxygène et d'ion ferrique est aéré, il se forme, dès les premiers instants, et même pour la plus infime aération, une petite quantité d'ion ferrique. Sa teneur augmente rapidement dans les premiers moments, plus lentement ensuite jusqu'à une certaine teneur limite atteinte en quelques heures. La transformation de l'ion ferreux en ion ferrique n'est pas complète parce que les éléments réducteurs du vin s'y opposent; elles constituent une réaction d'équilibre. La teneur limite en ion ferrique est fixée par les vitesses de sa formation par l'oxygène et de sa destruction par les éléments réducteurs; ces vitesses dépendent de sa concentration, et l'équilibre s'établit à la concentration pour laquelle elles sont égales.

On voit que cette teneur limite dépend très peu de la quantité d'oxy-

gène en présence, pourvu qu'il y en ait; en d'autres termes, dès qu'un vin contient un peu d'oxygène, celui-ci se fixe sur le fer; si bien que la solution fraîche de ferrocyanure de potassium utilisée dans le dosage de l'ion ferrique constitue un réactif très sensible de la présence d'oxygène dissous : lorsqu'un vin ne donne aucune trace de coloration bleue par addition de ferrocyanure, on peut affirmer qu'il ne contient aucune trace d'oxygène; mais s'il donne une coloration bleue, la teneur en oxygène dissous peut cependant être très faible.

Lorsque le vin est remis à l'abri de l'air, cette teneur limite reste stable tant que le vin contient suffisamment d'oxygène dissous; ensuite elle diminue et tombe à 0 quand la teneur en oxygène dissous tombe à 0 (cas des vins en fûts par exemple).

A l'inverse de ce que nous venons de voir pour le fer, la totalité du cuivre en solution dans le vin est forcément à l'état cuivrique aussi bien en l'absence qu'en présence d'oxygène dissous; en effet, l'ion cuivreux n'est pas stable dans les vins blancs; il précipite sous forme de sulfure de cuivre, comme le montre une addition directe (page 107). D'ailleurs, cette réduction de l'ion cuivrique et la précipitation qu'elle entraîne se produisent effectivement par un long repos à l'abri de l'air, comme nous le verrons au chapitre VIII. Mais dans un vin limpide, la teneur en ion cuivrique se confond avec la teneur en cuivre total (dosé par la méthode Débordes [7]).

Il résulte de là que la réduction des sels ferriques est beaucoup plus aisée que la réduction des sels cuivriques, puisque les premiers disparaissent en même temps que l'oxygène dissous, au lieu que les seconds persistent longtemps après.

Ces faits sont d'ailleurs conformes à une règle générale selon laquelle les sels ferriques oxydent les sels cuivreux (p. 57). Ils peuvent aussi être vérifiés de la manière suivante : dans une solution d'acide sulfureux à 300 milligrammes par litre, les sels ferriques sont complètement réduits en vingt-quatre heures et les sels cuivriques ne sont pas touchés; ces derniers sont aisés à suivre lorsque leur teneur est suffisante par l'intensité de la coloration brune qu'ils donnent avec le ferrocyanure.

En somme, en se reportant au premier paragraphe de ce chapitre (p. 48) on peut exprimer ces faits en disant que l'ion ferrique se classe dans la catégorie des oxydants intermédiaires forts et l'ion cuivrique dans celle de oxydants intermédiaires faibles.

c) Relations entre les teneurs en ions au maximum et la vitesse d'oxydation.

Nous allons essayer de voir si, d'une part, la teneur en ions métalliques au maximum dans un vin donné, au cours de son oxydation et, d'autre part, la vitesse d'oxydation de ce même vin, telle que nous l'avons étudiée au chapitre III, ne seraient pas étroitement liées; si, en d'autres termes, la vitesse d'oxydation ne serait pas, dans un vin donné, commandée par la teneur en ions maximum.

Puisque les sels métalliques sont des catalyseurs d'oxydation grâce à leur propriété de donner des ions au maximum, est-ce que la relation

entre la teneur en ions maximum et la vitesse d'oxydation ne serait pas quantitative?

Reprenons une expérience précédente (p. 37) dans laquelle on élimine par des additions de ferrocyanure de potassium suivies de filtration le fer et le cuivre d'un vin blanc contenant environ 100 milligrammes d'acide sulfureux libre par litre, 24 milligrammes de fer et 1,4 milligramme de cuivre.

Le tableau suivant donne, après des additions diverses, l'oxygène consommé en centimètres cubes par litre, au bout de trois et sept jours à 15°, la teneur en ion ferrique en milligrammes par litre pendant le cours de l'oxydation et la teneur en ion cuivrique, qui est constamment égale à la teneur totale en cuivre (p. 53).

	O consommé		Teneur en	
	En 3 jours.	En 7 jours.	Ion ferrique.	Ion cuivrique.
1) Témoin (24 Fe + 1,4 Cu).....	3,2	5,5	3	1,4
2) » » ajouté 25 Fe.....	3,8	5,8	5	1,4
3) Enlevé 24 Fe + 1,4 Cu et ajouté 0.....	»	0	0	0
4) » » » 24 Fe.....	»	1,9	1	0
5) » » » 50 Fe.....	»	2,8	2	0
6) » » » 1,4 Cu.....	»	2,3	0	1,4
7) » » » 24 Cu.....	»	4,7	0	24
8) » » » 24 Fe + 1,4 Cu.	»	5,1	3	1,4

En première approximation, il apparaît sur le tableau que la vitesse d'oxydation est en relation avec la somme des concentrations en ion ferrique et en ion cuivrique, avec la concentration totale en ions maximum. Il suffit de comparer les nombres un par un pour voir que les vitesses d'oxydation se classent *grosso modo* dans le même ordre que les concentrations totales en ions maximum.

D'où, ce qui commanderait la vitesse d'oxydation dans un vin donné dont on fait varier la teneur en sels métalliques, serait la concentration en ions maximum au cours de cette oxydation.

Ceci conduit à considérer que la phase essentielle de l'oxydation est le transport de l'oxygène, des sels métalliques sur les éléments oxydables. Et la vitesse d'oxydation est tout naturellement fonction de la concentration des éléments entrant dans la réaction, en particulier de la concentration en ions métalliques maximum.

Au fur et à mesure que les sels ferriques et cuivriques cèdent leur oxygène aux éléments oxydables, ils sont reconstitués au détriment de l'oxygène moléculaire dissous, et la vitesse de cette réaction est bien supérieure à la vitesse de la réaction d'oxydation proprement dite; en effet, on constate aisément au début de l'oxydation que la formation des ions ferriques est rapide. Quant au cuivre, pratiquement, il demeure constamment à l'état cuivrique.

Il est bien entendu que tout ceci s'applique à un même vin dans lequel on fait varier simplement les teneurs en fer et en cuivre.

Mais si on compare différents vins entre eux, ou, ce qui revient au

même, des échantillons d'un même vin dont on a fait varier profondément la composition, par une addition de tanin par exemple, on constate qu'une même teneur en ions ferrique et cuivrique n'entraîne pas forcément une même oxydabilité; ce qui signifie que si la teneur en ions maximum au cours de l'oxydation constitue un des facteurs essentiels de l'oxydation des différents vins, elle n'est pas le seul; nous savons déjà (p. 46) que d'autres oxydants intermédiaires entrent en jeu.

d) Effets catalytiques comparés du fer et du cuivre.

Examinons de plus près les faits qui découlent du tableau précédent, et, au lieu de considérer en bloc les ions cuivrique et ferrique, envisageons séparément leur rôle.

Tout d'abord, le vin n° 7 a une oxydabilité plus faible que le vin n° 8 quoique ayant une teneur en ions maximum bien plus élevée : 24 au lieu de 3 + 1,4. La loi énoncée ci-dessus est donc approximative, et il faut considérer séparément, avec des valeurs différentes, les deux ions, ferrique et cuivrique. Dans ces conditions, nous voyons, comme premier point, que l'ion cuivrique est, à concentration égale, moins oxydant que l'ion ferrique, résultat qui pouvait être prévu *a priori* puisque les sels ferriques oxydent les sels cuivreux (p. 53).

Ce qui frappe ensuite, c'est que le pouvoir catalytique du cuivre est, à teneur égale en cuivre total, supérieur à celui du fer (comparer les vins n° 4 et n° 7).

Des déterminations manométriques, effectuées suivant la technique de Warburg, ont établi le même fait. Le tableau ci-dessous indique l'oxygène absorbé en centimètres cubes par litre au bout de quatre jours à 25°.

	(a)	(b)	(c)
Témoin.....	6,5	8,8	2,7
+ 25 milligrammes par litre de fer	7,5	9,5	2,9
+ 25 milligrammes par litre de cuivre....	13,2	13,3	3,0

On voit que le fait signalé se présente non seulement dans les vins blancs contenant de l'acide sulfureux libre (a), mais encore dans les vins rouges (b) et, à un beaucoup moindre degré, dans les vins blancs sans acide sulfureux libre (c).

Ce fait étant bien établi, comment s'explique-t-il?

La considération des ions maximum répond aisément à cette question; on voit sur le tableau (p. 54) que, à teneur égale, le cuivre donne au cours de l'oxydation beaucoup plus d'ions maximum que le fer, et, quoique l'ion cuivrique soit moins oxydant, la vitesse d'oxydation est en définitive plus grande.

Ainsi, d'une part, l'ion cuivrique est à concentration égale (en ion cuivrique) moins oxydant que l'ion ferrique; d'autre part, le cuivre est, à concentration égale (en cuivre total), un catalyseur d'oxydation plus actif que le fer.

Le second fait semble n'être que la conséquence du premier; ce serait précisément parce que l'ion cuivrique est moins oxydant que l'ion ferrique, moins facile à réduire par les éléments oxydables du vin, qu'il est

entièrement à l'état cuivrique, tandis que le fer est presque entièrement à l'état ferreux, et que par suite le cuivre est un catalyseur d'oxydation plus actif que le fer.

Ces deux faits ne sont nullement contradictoires, parce que si une quantité donnée d'oxygène est fixée par les éléments oxydables plus rapidement en présence de cuivre qu'en présence de fer, elle est fournie par un nombre d'ions beaucoup plus grand, dont chacun cède son oxygène (ou plus exactement prend une charge négative) moins vite que chaque ion ferrique.

En somme, il semble que, dans les vins, le cuivre soit un catalyseur d'oxydation plus énergique que le fer parce qu'il est moins oxydant que lui, à moins bien entendu que le cuivre n'ait une action propre.

Un autre fait saillant est celui-ci : le vin n° 8 contenant 24 Fe + 1,4 Cu a une oxydabilité plus grande que la somme des oxydabilités du vin n° 4 contenant 24 Fe et du vin n° 7 contenant 1,4 Cu; et, parallèlement, le tableau indique une concentration en ion ferrique de 3 pour le vin n° 8 au lieu de 1 pour le vin n° 4, quoique la teneur en fer soit la même.

Par conséquent, le cuivre intervient dans la vitesse d'oxydation non seulement par son action propre, non seulement par la concentration en ion cuivrique qu'il introduit, mais encore en augmentant très sensiblement la teneur en ion ferrique; dans un vin contenant 24 Fe, elle passe de 1 à 3 milligrammes par litre lorsque la teneur en cuivre passe de 0 à 1,4. Par une nouvelle addition de cuivre, la teneur limite en ion ferrique est généralement encore accrue, comme dans l'expérience suivante :

	Teneur en ions ferriques en milligrammes par litre.
Témoin	3
+ 2 milligrammes Cu par litre	5
+ 10 milligrammes Cu par litre	7

Nous verrons à propos de la casse ferrique (p. 96) une application pratique très importante de ce phénomène.

e) Remarques sur le potentiel d'oxydation-réduction.

Nous avons montré la présence, au cours de l'oxydation des vins, de corps oxydants intermédiaires, parmi lesquels les sels de fer et les sels de cuivre jouent un rôle essentiel que nous nous sommes efforcé de préciser en suivant, quantitativement dans la mesure du possible, leur transformation de l'état réduit à l'état oxydé ou inversement.

Ces réactions d'oxydations et de réductions sont des réactions réversibles dont l'équilibre se déplace suivant les conditions d'aération. L'oxygène présent tend à faire passer ces corps sous leur forme oxydée; les substances réductrices du vin tendent à les faire passer sous leur forme réduite, et il tend à se faire, à tout moment, un équilibre entre les pourcentages de ces corps à l'état réduit et à l'état oxydé.

On sait que la présence dans une solution, dans le vin par exemple, de ces corps sous l'une et l'autre forme, la transformation se faisant par voie réversible, détermine entre le vin et une électrode de platine

placée à l'intérieur un potentiel électrique, dit potentiel d'oxydation-réduction, qui est à tout moment caractéristique de l'état d'équilibre du système. Il est d'autant plus élevé que les formes oxydées prédominent davantage, que le vin contient plus d'oxydants intermédiaires et inversement; autrement dit, le potentiel d'oxydation-réduction relatif à un vin est d'autant plus élevé qu'il est plus oxydant, donc plus oxygéné, et d'autant plus faible qu'il est plus réducteur, donc plus éloigné du moment où il contenait de l'oxygène dissous.

Geloso, dans une étude publiée récemment [20], a le premier effectué des déterminations de potentiel d'oxydation-réduction dans les vins; et nous allons voir que tous les faits précédents sont en parfait accord avec ses conclusions.

Nous avons nous-même, à l'aide de la technique décrite par Wurmser [53] pour l'étude des solutions concentrées de glucides, effectué sur de nombreux vins des déterminations de potentiel d'oxydation-réduction qui nous ont conduit aux mêmes résultats.

Tout d'abord la présence d'oxygène, même à doses infimes, augmente brusquement le potentiel, ce qui signifie que le vin contient des corps rapidement oxydables par l'oxygène. Or, d'une part, nous avons vu (p. 48) que les oxydants intermédiaires, et en particulier les sels métalliques, remplissent cette condition; d'autre part, nous aurons constamment l'occasion de constater, à divers points de vue, l'extrême sensibilité du vin à des doses infimes d'oxygène.

En outre, Geloso a montré qu'en l'absence d'air le potentiel diminue progressivement vers une limite atteinte en deux mois environ à 20°, et qui a été de 0,160 volt pour deux vins ayant pour acidité réelle pH 2,4. Comme l'oxygène a complètement disparu en quatorze jours environ, d'après les déterminations précédentes (p. 41), ce fait établit que le vin n'est pas au repos après disparition complète de l'oxygène dissous, ce qui est conforme avec la persistance des oxydants intermédiaires au delà de cette disparition (p. 48), décelés dans les vins blancs et rouges, par leur sensibilité à l'hydrosulfite.

En particulier la réduction du cuivre correspond à un potentiel d'oxydation-réduction de 0,18 volts à pH 7, mais très peu variable avec le pH (V. Wurmser [53], p. 238), qui est très voisin du potentiel limite des vins; on comprend ainsi que la réduction du cuivre soit très difficile et ne s'accomplisse que longtemps après la disparition de l'oxygène dissous (p. 114).

Ajoutons que le potentiel d'oxydation-réduction correspondant au passage du fer d'une forme à l'autre est de 0,71 volt (V. Wurmser [53], p. 238) plus élevé que celui relatif au cuivre; c'est la traduction de ce fait que les sels ferriques sont plus faciles à réduire que les sels cuivriques et que l'ion ferrique est un oxydant intermédiaire plus fort que l'ion cuivrique (p. 48).

Mais il faut remarquer que le potentiel maximum atteint par un vin, même très aéré, et contenant par conséquent une proportion notable d'ion ferrique (p. 52), reste toujours nettement inférieur à 0,71 volt : les nombres indiqués par Geloso n'atteignent pas 0,40 volt, et nous avons trouvé 0,48 volt au plus dans un vin dans lequel un tiers des ions fer

étaient à l'état ferrique. (Le potentiel des vins rouges ou blancs longtemps aérés et recouverts de mycodermes atteint 0,60 volt).

Or ce fait est inadmissible : si l'équilibre des réactions d'oxydations et de réductions dans un vin aéré correspond à un potentiel de 0,48 volt, il ne permet pas la présence d'une proportion d'ion ferrique supérieure à des traces; nous avons déterminé dans une solution alcoolique à pH3 la variation du potentiel en fonction de la variation du pourcentage d'ion ferrique, et nous avons trouvé : 0,73 avec 95 p. 100, 0,70 avec 66 p. 100, 0,69 avec 50 p. 100, 0,66 avec 33 p. 100, 0,64 avec 5 p. 100. En somme, le pourcentage d'ion ferrique et le potentiel sont deux indicateurs en contradiction.

Ce fait semble prouver que l'ion ferrique, sensible au ferrocyanure, n'est pas à l'état libre, mais engagé dans un complexe. On sait que l'ion ferrique forme très fréquemment des complexes, dont l'expérience nous fournira deux exemples (p. 59 et 92):

§ III. — AUTRES OBSERVATIONS CONCERNANT LES CORPS INTERMÉDIAIRES

La détermination des consommations d'oxygène suivant la technique manométrique de Warburg (p. 43) permet de retrouver très nettement la formation des corps intermédiaires.

En suivant l'absorption d'oxygène par un vin, blanc ou rouge, préalablement saturé à la température du thermostat dans lequel plongent les flacons manométriques, par une vive agitation dans un égal volume d'air, on observe au début une absorption rapide d'oxygène; cette absorption dure un temps variable, de l'ordre d'une heure, et porte sur une quantité d'oxygène de l'ordre de 1 cc. par litre; elle correspond évidemment à la formation des composés intermédiaires que nous avons signalés sous le nom d'oxydants intermédiaires.

Nous avons donc de trois manières très distinctes décelé la formation de ces corps au cours de l'oxydation des vins. Nous avons déjà exposé deux méthodes, l'une d'elles utilisant le dosage par extraction (p. 43), l'autre utilisant seulement le dosage par l'hydrosulfite (p. 46). Mais ces méthodes avaient été appliquées uniquement aux vins blancs, dans lesquels les dosages de l'oxygène par l'hydrosulfite sont beaucoup plus aisés que dans les vins rouges. L'application de la technique de Warburg a le grand avantage de montrer leur formation aussi bien dans les vins rouges.

En somme, l'oxydation des vins blancs et des vins rouges comporte au moins deux temps :

1° Formation rapide de corps intermédiaires plus oxydants que l'oxygène moléculaire, capables de céder la même quantité d'oxygène qui a servi à les former, et dont la teneur reste à peu près constante pendant la durée de l'oxydation;

2° Oxydation des éléments oxydables du vin par ces oxydants intermédiaires. Quand on parle de vitesse d'oxydation et quand on la détermine, comme au chapitre III, c'est de la vitesse de cette réaction qu'il s'agit.

Mais si nous considérons cette seconde réaction d'oxydation proprement dite des éléments oxydables par les sels métalliques au maximum, cette réaction, qui paraît simple, l'est-elle vraiment; est-elle directe? Si on ajoute à un vin blanc privé d'oxygène un sel ferrique, celui-ci disparaît progressivement en oxydant les éléments oxydables, en particulier l'acide sulfureux, et cette oxydation ne met en jeu que l'ion ferrique et pas d'oxygène moléculaire, puisqu'on opère à l'abri de l'air; c'est en somme la seconde réaction indiquée ci-dessus.

Mais, fait caractéristique, la diminution de l'acide sulfureux, au lieu d'être parallèle à la diminution de l'ion ferrique, est très en retard sur elle et dure une dizaine de jours au lieu de quelques heures. Il y a donc, au cours de l'oxydation du vin, formation de véritables complexes intermédiaires autres que les oxydants intermédiaires. On sait que la formation de ces complexes serait tout à fait générale au cours des réactions d'oxydation.

D'autres faits révèlent l'existence de produits intermédiaires, sans pouvoir d'ailleurs en déterminer la nature.

Par exemple, des essais de pasteurisation des vins rouges, accompagnés de dosages d'oxygène dissous, nous ont montré le fait suivant. Un vin rouge, saturé d'oxygène par agitation dans l'air, est chauffé au bain-marie une minute à 80°; après refroidissement, il ne présente aucun goût anormal et ne contient plus trace d'oxygène dissous. Un autre échantillon du même vin prélevé sans aération et privé d'oxygène dissous depuis longtemps est chauffé quinze minutes à 80°; après refroidissement, il ne présente non plus aucun goût anormal. Enfin, le même vin saturé d'oxygène est chauffé quinze minutes à 80°; après refroidissement, il présente une odeur et un goût de cuit très prononcé.

Donc, pendant la première minute du chauffage, l'oxygène s'est fixé complètement, mais provisoirement, sur certains corps qui restent imperceptibles à la dégustation; et l'oxydation n'est pas terminée, car, en poursuivant le chauffage, d'autres réactions ont lieu qui donnent des produits perceptibles à la dégustation, et qui sont bien le fruit de l'oxydation, puisqu'ils ne se produisent pas sans la saturation préalable.

CHAPITRE V

SUBSTANCES OXYDABLES DU VIN

Dans les chapitres précédents, nous n'avons envisagé que les conditions des oxydations dans le vin et la formation réversible des oxydants intermédiaires, qui n'apportent au vin que des modifications transitoires. Nous ne nous sommes pas attaché à caractériser la nature des substances oxydables non réversiblement, ni les modifications qu'elles subissent.

§ 1. — RECHERCHE DES SUBSTANCES OXYDABLES

On sait que le vin est très avide d'oxygène et que, parmi ses éléments, le tanin et le colorant sont particulièrement oxydables; mais il est possible que d'autres substances s'oxydent au cours des aérations que subissent les vins.

Tout d'abord que faut-il entendre par substance oxydable ? L'expression « oxydable par l'oxygène de l'air » est très imprécise par elle-même; elle exige qu'on fixe les conditions dans lesquelles cette substance est soumise à l'oxygène de l'air, car, suivant ces conditions, elle pourra s'oxyder ou non.

Nous savons maintenant que les oxydations dans le vin sont loin d'être un phénomène simple : dissolution d'oxygène se combinant directement avec les éléments oxydables. Nous avons eu à montrer les influences réciproques des divers éléments, l'intervention des catalyseurs et antioxygènes, la formation de corps intermédiaires. Le problème est donc de rechercher si une substance est oxydable dans le milieu chimique particulier que constitue le vin.

En outre, dans un vin, une substance oxydable ne s'oxyde effectivement que si sa vitesse d'oxydation dans les conditions du vin est suffisante; car l'oxygène est normalement présenté au vin en quantité limitée, de telle sorte que les substances les plus rapidement oxydables sont seules oxydées.

Pour étudier si les substances connues du vin et les groupes de substances que nous pouvons séparer par des procédés divers, physiques ou chimiques, sont oxydables, nous disposons de deux procédés :

1° Mettre en présence la substance et l'oxygène à l'état gazeux ou dissous; rechercher si l'oxygène disparaît, et cela par l'application qualitative de la méthode manométrique de Warburg (p. 15), qui porte sur

l'oxygène gazeux, ou de la technique hydrosulfite (p. 28) qui porte sur l'oxygène dissous.

2° L'analyse chimique, ou à défaut organoleptique, permet de voir si tel ou tel élément disparaît par oxydation.

Le premier procédé est le plus précis puisqu'il permet d'apprécier la consommation de quelques dixièmes de milligramme d'oxygène par 1 litre de vin, au lieu que les dosages de substances dissoutes atteignent rarement cette précision. Il permet de voir si une substance est oxydable, soit seule, soit en présence de catalyseurs, mais il ne différencie pas l'oxygène qui se fixe sur tel ou tel élément.

Nous allons successivement appliquer ces diverses méthodes.

a) Application de la méthode manométrique.

On sait que, d'une manière tout à fait générale, la vitesse d'oxydation croît très vite à mesure que diminue la concentration en ions H. Par exemple, à 20°, 1 litre de vin absorbe 30 à 40 cc. d'oxygène en douze jours à pH 3 (acidité réelle moyenne du vin) et en quinze minutes environ à pH 10.

Lorsqu'on soumet un vin ou un de ses constituants à la technique manométrique de Warburg, il est nécessaire, pour que l'absorption d'oxygène soit suffisamment rapide, que le pH soit bien supérieur à celui du vin; on peut obtenir ce résultat de deux manières : 1° en dissolvant la substance dans une solution tampon, c'est-à-dire dans une solution dont le pH n'est pas modifié par une petite variation de sa composition chimique, ou, s'il s'agit d'un vin, en le diluant fortement dans cette solution; 2° en ajoutant au vin ou à des solutions ne contenant que des acides faibles à fort coefficient tampon, tel l'acide tartrique, de la soude jusqu'au virage de la phthaléine, qui correspond approximativement à pH 9. Il faut noter que cette augmentation de pH a pour effet de faire passer l'acide sulfureux à l'état de sulfite, beaucoup moins oxydable (p. 32).

Dans ces conditions, l'absorption d'oxygène par un vin est, à 22°, pratiquement terminée au bout de 24 heures; et la quantité totale d'oxygène fixée sur un vin rouge varie de 500 à 800 cc. par litre pour des vins de Bordeaux non dépouillés n'ayant pas plus de 3 ou 4 ans; pour les vins très vieux ayant déposé du colorant, les chiffres sont beaucoup plus faibles.

Ceci ne signifie pas forcément qu'un vin, à son pH normal, serait capable avec le temps d'absorber la même quantité d'oxygène; mais nous allons pouvoir ainsi comparer, dans des conditions identiques, le vin et ses divers éléments.

Si on distille un vin rouge et si on soumet à la méthode précédente le distillat et le résidu, on constate que les éléments volatils n'absorbent que quelques centimètres cubes d'oxygène pour 1 litre de vin initial et que les éléments non volatils absorbent la même quantité d'oxygène que le vin lui-même avant distillation.

Si on décolore un vin rouge par l'acétate de plomb, il n'absorbe plus aucune trace d'oxygène; si on le décolore par le noir animal ou par la peau, il n'en absorbe que de très faibles quantités : 5 à 15 cc. par litre.

Par conséquent, les seules substances qui se sont oxydées sont celles éliminées par le plomb, par le noir animal ou par la peau, c'est-à-dire principalement les substances rangées sous la dénomination de matières tannoïdes : colorant et tanin.

En outre, dans d'autres expériences, les matières tannoïdes ont été complètement précipitées (après élimination des acides organiques par l'acétate de baryum et neutralisation partielle du milieu) par l'acétate de plomb et, après filtration, remises en solution dans l'eau à l'aide d'une quantité juste suffisante d'acide sulfurique qui précipite le sulfate de plomb. Dans ces conditions, si on a évité avec soin toute perte de matière, cette solution soumise à la technique de Warburg absorbe la même quantité d'oxygène que le vin initial à très peu près.

Les vins blancs absorbent beaucoup moins d'oxygène que les vins rouges et des quantités beaucoup plus variables, généralement inférieures à 50 cc. par litre, sauf dans les vins jeunes, riches en oxydase.

b) Application de la technique hydrosulfite.

Nous allons nous rapprocher des conditions normales du vin à l'aide de la technique hydrosulfite qui permet de déterminer l'absorption de très petites quantités d'oxygène. Pour l'utiliser qualitativement, il suffit de saturer d'oxygène, par agitation d'une minute dans l'air, le vin ou la solution, qui sont ensuite répartis dans des petits flacons hermétiquement bouchés : au bout d'un certain temps, un dosage par l'hydrosulfite indique si la teneur en oxygène dissous a diminué.

Les chiffres suivants résultent de déterminations d'une durée de dix jours à une température de 15° et effectuées sur un vin blanc et un vin rouge.

	<i>Vin rouge</i>	<i>Vin blanc</i>
Le vin initial a absorbé.....	4,6	3,5
Le même, séparé en deux parties par distillation et reconstitué identiquement par mélange des deux parties	4,2	3,1
Le même, séparé de la même manière et reconstitué avec de l'eau au lieu des éléments volatils.....	3,6	1,5
Les éléments volatils seuls ramenés à la concentration initiale et additionnés de traces de fer et de cuivre	2,9	3,0
Le vin décoloré par l'acétate de plomb.....	0	

De ces chiffres résulte nettement le rôle prépondérant des matières tannoïdes dans les vins rouges et de l'acide sulfureux dans les vins blancs et rouges; les éléments volatils des vins blancs combinent l'oxygène plus vite que le vin lui-même parce que la totalité de l'acide sulfureux, dont une partie est combinée dans le vin, est à l'état libre après distillation. C'est également l'acide sulfureux qui s'oxyde dans les éléments volatils des vins rouges comme le montrent des dosages par l'iode.

Nous allons exposer une autre expérience dans laquelle l'application de la méthode hydrosulfite va nous permettre de répondre avec une très grande précision à la question suivante

Est-ce que, au pH du vin, en présence des catalyseurs du vin, fer et cuivre, la technique hydrosulfite révèle une consommation d'oxygène par des solutions d'alcool, de glucose, de lévulose, d'acide succinique, d'acide acétique, d'aldéhyde éthylique, de glycérine ?

Au cours des déterminations précédentes, l'addition de ces substances (de même que l'addition de sels de manganèse, de magnésium ou de calcium, de phosphates) n'a jamais modifié, aussi peu que ce soit, les chiffres trouvés. Les déterminations actuelles portent sur une seule substance dissoute dans une solution constituée par 16 p. 100 d'alcool, 7 grammes par litre d'acide tartrique, 15 milligrammes de fer et 2 milligrammes de cuivre, solution dont l'acidité réelle a été amenée à pH 3.

Au bout de trois mois, à 15° et à l'obscurité, aucune des substances n'a combiné la moindre trace d'oxygène; la technique hydrosulfite permet de se rendre compte qu'une fraction de l'oxygène (de 1,0 à 1,2 cc.) est fixée sur le fer; mais la somme de l'oxygène moléculaire dissous et de l'oxygène fixé par l'ion ferrique, somme que nous avons au chapitre IV désignée par $O^2 + O^3$, est demeurée rigoureusement constante.

c) Application de l'analyse directe.

Mais il serait possible que ces substances, qui ne s'oxydent pas dans une solution artificielle en présence des catalyseurs métalliques, s'oxydent dans le vin, puisque celui-ci forme d'autres oxydants intermédiaires (p. 46) que les ions métalliques au maximum.

Nous avons donc à répondre à cette question : Est-ce que, dans un vin rouge ou blanc, ou dans une solution de tanin à pH 3 contenant des traces de fer et de cuivre, exposés à l'air, avec un degré alcoolique égal à 16, l'analyse permet de déceler une diminution de l'alcool, du glucose, de l'acidité totale et volatile ?

Au bout de trois mois, à 15°, et à l'obscurité, les dosages de ces éléments, effectués avec le maximum de précision et d'une manière identique pour le témoin et l'essai, n'a pas permis de déceler la moindre diminution de la teneur en alcool, en glucose, en acides fixes et en acides volatils, aux erreurs des dosages près.

Rappelons d'ailleurs que Pasteur [39], et surtout Duclaux [13], ont montré que, dans un vin exposé à l'air et à la lumière un temps très long, il y a oxydation sensible de l'alcool, de l'acide tartrique, de la glycérine en aldéhydes et acide formique. Mais nos expériences ont été effectuées à l'obscurité.

d) Application de l'analyse organoleptique.

A côté des substances oxydables connues que nous sommes en mesure de caractériser chimiquement et de doser dans le vin, d'autres, inconnues ou mal connues ou présentes à doses infimes, ne peuvent être actuellement caractérisées que par l'analyse organoleptique, telles sont les substances odorantes. De même, leurs transformations par oxydation, qui, souvent, ne mettent en jeu que des quantités très faibles d'oxygène et qui sont, cependant, d'une grande importance ne peuvent être suivies que par la dégustation.

Nous rencontrerons, au cours de ce chapitre, plusieurs phénomènes d'oxydation (ou de réduction ou de toute autre nature) dans lesquels la dégustation permettra parfaitement de caractériser une substance et de déterminer les conditions de son apparition, sans pouvoir dire ce qu'elle

est ni ce qu'elle devient. Par exemple, lorsqu'une odeur ou une saveur bien caractérisée, comme on en rencontre très souvent, apparaît dans deux circonstances différentes, on peut en déduire l'existence d'une certaine relation entre ces deux circonstances et suivre ainsi des phénomènes encore inaccessibles à l'analyse chimique.

D'ailleurs, c'est au fond cette méthode, qu'il faut bien se garder de négliger, que Pasteur a utilisée dans ses *Etudes sur le vin* pour identifier le vieillissement des vins rouges avec des phénomènes d'oxydation : disparition de la saveur acide et acerbe, de l'odeur de levure, apparition du bouquet, de rancio, de madère.

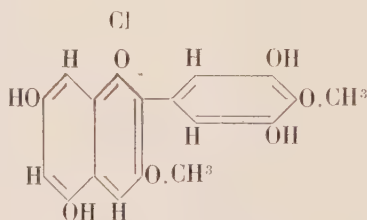
§ II. — ÉTUDE SUR LE COLORANT DES VINS ROUGES

Le premier problème est de l'isoler à l'état pur pour en mieux étudier les propriétés d'oxydation et pour suivre ses transformations pendant l'évolution des vins.

Nous tenons à remercier ici M. le professeur Genevois de nous avoir vivement encouragé dans cette étude et de nous avoir donné les moyens de l'aborder.

Un grand nombre d'auteurs avaient essayé sans y parvenir d'isoler le colorant pur, et ces échecs les avaient conduits à affirmer l'existence de plusieurs colorants. Willstätter, en 1914 [32], au cours de ses recherches sur les colorants végétaux ou anthocyanes, a séparé la majeure partie du colorant du raisin sous forme d'un composé unique qu'il a obtenu cristallisé et dont il a fixé la composition.

L'anthocyane du raisin est un glucoside, l'œnine, qui, par hydrolyse, se scinde en glucose et œnidine. Celle-ci est formée du même sel d'oxonium (dérivé du pyrone comportant un oxygène quadrivalent) que la plupart des colorants végétaux, combiné avec l'acide protocatéchique. ($C^6H^3(OH)^2COOH$). La méthode de Zeisel pour la détermination des groupements méthoxyle en indique deux dont la position est un peu incertaine. La constitution probable du chlorure d'œnidine serait :



Soit $C^{17}H^{15}O^7Cl$ pour le chlorure d'œnidine,
et $C^{23}H^{25}O^{12}Cl$ pour le chlorure d'œnine.

L'œnine fonctionne comme acide vis-à-vis des bases en donnant des sels métalliques, des phénolates, de couleur violette et se transformant d'ailleurs rapidement en dérivés incolores; et elle fonctionne comme base vis-à-vis des acides minéraux et organiques en donnant des sels, tels le chlorure ci-dessus, de couleur rouge qui permettent de l'extraire.

Nous allons exposer brièvement la technique utilisée par Willstätter pour extraire l'œnine des pellicules de raisin et ensuite la manière dont nous l'avons utilisée pour faire cette extraction du vin lui-même.

Une masse d'épidermes de baies séparées de la pulpe et fortement pressées est abandonnée pendant huit jours dans un poids double d'acide acétique pur. La liqueur filtrée, d'un rouge intense, est traitée par trois fois son volume d'éther qui, en vingt-quatre heures, précipite le colorant sous forme d'une masse sirupeuse rouge sombre; ce précipité est lavé avec soin à l'éther pour enlever toute trace d'acide acétique, et l'éther est éliminé par un courant d'air. Le précipité brut est repris par un poids d'eau approximativement égal à la moitié du poids initial d'épidermes pressés; le colorant se dissout en laissant un résidu de substances insolubles qu'on sépare par filtration.

On ajoute à cette solution une suspension d'acide picrique dans l'eau à 40 grammes par litre : le picrate d'œnine précipite sous forme de flocons volumineux rouge carmin; par un chauffage rapide il se dissout presque entièrement, et par refroidissement il cristallise en faisceaux de longues aiguilles rouge carmin. Il faut chauffer aussi peu que possible pour éviter l'isomérisation du colorant. Du picrate on passe au chlorure en le dissolvant dans une solution de gaz chlorhydrique dans l'alcool méthylique, en reprécipitant par l'éther et en reprenant le précipité par la même solution qu'on fait ensuite évaporer.

Dans un second mémoire publié en 1916, Willstätter [52] reconnaît l'existence dans les divers cépages de 6 colorants, dont l'œnine et l'œnidine constituent 80 à 90 p. 100 et qui diffèrent par le nombre de groupements méthoxyle (1 ou 2) et le nombre de molécules de glucose (0 ou 1 ou 2) contenus dans la molécule.

Au sujet du colorant des vins, Willstätter, qui ne s'en est pas préoccupé, signale simplement que le colorant est certainement déjà modifié puisque la couleur est modifiée et qu'il n'a pas obtenu de picrate.

Nous nous sommes donc attaché à séparer le colorant du vin lui-même en le faisant cristalliser à l'état de picrate. Après de nombreux tâtonnements utilisant notamment sa précipitation par le plomb, nous avons adopté le mode opératoire suivant :

Le vin est concentré dans le vide jusqu'à consistance sirupeuse puis traité par l'éther; la précipitation du colorant, qui exige toujours un grand volume d'éther, se fait d'abord en masses gluantes très adhérentes aux parois, puis, en ajoutant encore de l'éther, en une masse très sirupeuse. Si la précipitation ne se fait pas parce que l'éther ne se mélange pas au vin, on la réalise en ajoutant de l'alcool méthylique ou de l'acide acétique. Si la précipitation est incomplète en quelques heures, il faut ajouter un peu d'éther de pétrole.

A partir de ce moment on opère suivant les indications précédentes; on lave avec de l'éther, dont on élimine l'excès par un courant d'air; on dissout le colorant dans l'eau froide et on filtre; enfin on ajoute une solution aqueuse saturée d'acide picrique.

Dans ces conditions, nous avons obtenu les résultats suivants :

En partant de vins très jeunes sortant de la cuve de fermentation, ou de vins gardés depuis la récolte en bouteilles, saturés de gaz carbo-

nique et ayant conservé toute la vivacité de leur couleur rouge, nous avons obtenu un picrate insoluble. Par chauffage et refroidissement spontané, le picrate cristallise en faisceaux d'aiguilles rouges. Ces aiguilles sont tout à fait semblables, quoiqu'un peu plus petites et plus groupées à celles que nous avons obtenues, par ailleurs, à partir du raisin, selon la technique de Willstätter.

Le résultat est identique si les vins précédents subissent de légères oxydations, telles qu'une ou deux saturations, correspondant à l'absorption de 12 cc. d'oxygène par litre au plus.

D'où cette première conclusion que le colorant n'est pas modifié (ou peu profondément) tant par une légère aération que la fermentation.

Au contraire, des vins plus vieux dont la couleur commence à être tant soit peu modifiée ne donnent pas de picrates cristallisables, et même les vins très vieux dont la couleur est complètement modifiée ne donnent pas de picrate insoluble.

Cette impossibilité, à laquelle nous nous sommes heurté, d'isoler le colorant pur des vins vieux rend bien difficile une comparaison chimique de ce colorant avec le colorant initial, problème qui serait pourtant d'un grand intérêt. Toutefois, nous avons effectué des dosages du groupement méthoxyle dans les colorants obtenus de la manière suivante à partir de vins plus ou moins vieux.

Le précipité dans l'éther est dissous dans l'alcool avec une petite quantité d'acide chlorhydrique, puis reprécipité par l'éther de cette solution, opération qui constitue une nouvelle purification; il est redissous de la même manière dans l'alcool, et cette solution est évaporée spontanément; on obtient une masse gélatineuse, ayant au microscope l'aspect de granulations roses généralement sphériques, plus grosses que des levures, et souvent mélangées de granulations jaunes très fines.

Nous avons également effectué des séparations du colorant par dialyse rapide sur papier parcheminé.

Ces précipités amorphes, obtenus d'une manière identique à partir de vins différents, sont, après dessiccation dans le vide, soumis à la méthode de Zeisel; cette méthode consiste essentiellement à séparer les radicaux — CH^3 par l'acide iodhydrique sous forme d'iodure de méthyle, qu'on transforme, dans une solution d'azotate d'argent, en iodure d'argent, que l'on pèse. On ne peut songer à établir rigoureusement le pourcentage de méthoxyle dans le colorant puisqu'il est impur; mais on peut déterminer des indices de méthoxyle, c'est-à-dire les pourcentages de — O.CH^3 dans les colorants obtenus à partir de ces différents vins, indices qui sont comparables puisqu'ils sont obtenus exactement de la même manière.

Dans ces conditions, des vins jeunes divers au sortir de la cuve de fermentation, précisément ceux pour lesquels nous avons précédemment obtenu des picrates cristallisés, donnent 8 à 10 p. 100 de — O.CH^3 . Des vins de 2 à 3 ans conservés en fût de bois donnent 3 à 4 p. 100. Un vin très vieux ayant 35 ans de garde en bouteille nous a donné 3,2 p. 100. En outre, des dépôts de matières colorantes précipitées dans de très vieilles bouteilles, soumises après dessiccation à la méthode de Zeisel, contiennent 1 à 2 p. 100 de — O.CH^3 .

Il nous apparaît donc que la modification du colorant pendant le vieillissement du vin, déjà caractérisée par la perte de la vivacité de la coloration rouge et par l'impossibilité de donner un picrate cristallisé, est également caractérisée par une diminution de sa teneur en méthoxyle.

Il est fort possible que certaines transformations des vins, telle que la perte de leur astringence initiale ou la modification de leur teinte, ne résultent pas uniquement de l'oxydation ou d'une diminution de leur teneur en matières tannoïdes, mais soient liées à cette perte de groupements méthoxyles.

De même, les dépôts des vins rouges en bouteilles ne sont pas nécessairement le fruit d'une oxydation. En effet, le colorant obtenu, comme nous l'avons vu (p. 65), par précipitation à l'éther est soluble dans l'eau froide. Mais si on fait bouillir longtemps avec un réfrigérant à reflux sa solution en présence d'un peu d'acide sulfurique, il précipite sous forme de lamelles uniformément roses avec quelques amas de granulations rouges, dont l'ensemble est tout à fait identique aux dépôts de matière colorante qu'il forme dans les bouteilles de vins rouges vieux. La formation des dépôts en bouteilles pourrait donc être simplement la conséquence d'une modification chimique particulière, immédiate à 100° et très lente à la température ordinaire. On sait que Duclaux [12] a attribué leur formation à une simple coagulation. Il est possible d'ailleurs que cette formation soit pour ainsi dire amorcée par les oxydations antérieures à la mise en bouteilles, qui auraient pour effet de donner au colorant une forme chimique capable d'être polymérisée et coagulée avec le temps (Laborde [30]). Nous verrons plus loin (p. 82) une autre hypothèse concernant ce même sujet.

§ III. — OXYDATION DE L'ACIDE SULFUREUX

a) Cas des vins qui en contiennent à l'état libre.

On sait que tous les vins reçoivent de l'acide sulfureux dans le but, connu depuis toujours, de les préserver d'une oxydation trop énergique; parfois, l'acide sulfureux est ajouté à dose plus forte, dans un but antiseptique, dans les vins où on veut conserver du sucre non fermenté. Nous allons essayer d'analyser l'influence de l'acide sulfureux au cours de l'oxydation des vins, d'abord dans ce dernier cas, où une fraction de l'acide sulfureux ajouté reste à l'état libre, c'est-à-dire oxydable par l'iode.

Un contact rapide du vin et de l'air n'entraîne aucune diminution par évaporation de la teneur en acide sulfureux; ce n'est que peu à peu, parallèlement à la combinaison (p. 21) de l'oxygène qui a été dissous, pendant ce contact, que la teneur en acide sulfureux diminue.

Mais l'acide sulfureux ne fixe pas la totalité de l'oxygène présent, et il est utile au point de vue pratique de faire la part entre l'oxygène combiné à l'acide sulfureux et l'oxygène combiné avec les substances propres du vin; c'est ce que nous avons essayé de faire à l'aide des déterminations suivantes.

Sur ce même sujet, des déterminations portant sur l'oxygène gazeux ont été effectuées par M. Dubaquié [9].

Nous avons placé après saturation dans l'air 24 vins blancs différents dans des petits flacons hermétiquement fermés, et nous avons déterminé, après disparition totale de l'oxygène dissous (contrôlée par un dosage), la diminution de la teneur en acide sulfureux libre par des dosages très précis, donnant sur un même échantillon des différences inférieures au milligramme par litre.

Ces 24 vins sont représentés, sur le graphique 10, chacun par un point ayant pour abscisse l'acide sulfureux libre initial et pour ordonnée la perte d'acide sulfureux libre au moment où le vin ne contient plus d'oxygène. Ces points, à part quelques rares exceptions, se répartissent au voisinage de la courbe tracée, qui est presque une droite.

Par conséquent, et de la même manière que la vitesse de combinaison étudiée au chapitre III (p. 31), la diminution de la teneur en acide sulfureux libre est indépendante de la nature du vin et n'est fonction que de la teneur initiale en acide sulfureux libre; elle varie beaucoup plus d'ailleurs que la vitesse de combinaison de l'oxygène, comme le montre le graphique 11, établi de la même manière que le graphique 10, mais avant consommation totale de l'oxygène, au bout de treize jours.

Signalons que si, au lieu de considérer le cas des vins saturés d'oxygène et ensuite maintenue à l'abri de l'air, on considère celui des vins exposés au libre contact de l'air, la diminution de l'acide sulfureux libre au bout d'un temps donné est, comme précédemment, uniquement fonction de la teneur en acide sulfureux.

Pour la solution du problème posé, il est essentiel de considérer que la diminution d'acide sulfureux libre ne représente pas la totalité de l'acide sulfureux qui s'oxyde; des dosages indiquent, en effet, une diminution parallèle de la teneur en acide sulfureux combiné. Par exemple, un vin blanc exposé à l'air contient successivement en milligrammes par litre :

	Au bout de					
	0	4 jours.	10 jours.	20 jours.	30 jours.	60 jours.
SO ² libre.....	98	37	12	6	6	6
SO ² combiné....	264	236	208	178	156	130

Comme on ne peut admettre que l'acide sulfureux combiné s'oxyde directement par l'oxygène, puisqu'il n'est même pas, par définition, oxydable par l'iode, il faut nécessairement qu'il soit libéré, au fur et à mesure que l'acide sulfureux libre s'oxyde, par une dissociation de ses combinaisons, inverse de leur formation.

La formation de ces combinaisons par addition d'acide sulfureux aux vins a été étudiée quantitativement par MM. Moreau et Vinet [36] qui ont montré l'existence d'un véritable équilibre (nous signalons que cet équilibre est fonction de la température) : lorsqu'on ajoute de l'acide sulfureux à un vin, il existe pour une teneur donnée en acide sulfureux libre une relation, assez constante pour la plupart des vins, entre la dose d'acide sulfureux qu'on ajoute et la fraction de cet acide sulfureux ajouté qui se combine, combinaison qui dure environ quatre jours. Inver-

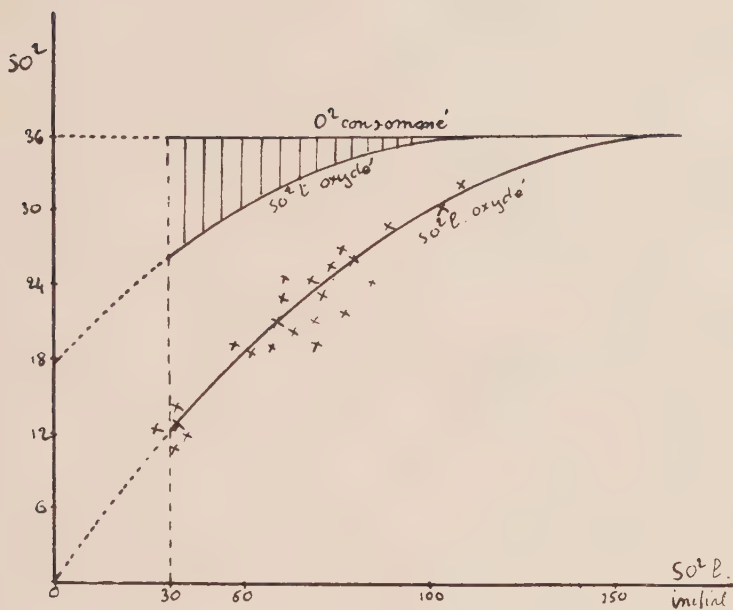


FIG. 10.

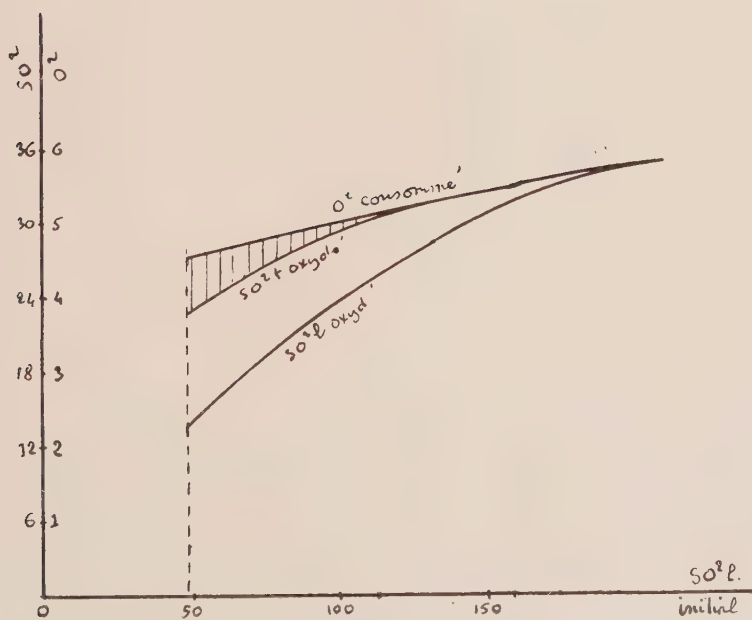


FIG. 11.

sement, lorsqu'on enlève de l'acide sulfureux par l'eau oxygénée, l'iode ou l'oxygène, on peut prévoir, puisqu'il s'agit d'un équilibre commandé par la concentration des corps en présence, que la même relation existe entre la dose d'acide sulfureux total enlevé et la fraction de cet acide sulfureux enlevé qui provient de l'acide sulfureux combiné. Or, les dosages de l'acide sulfureux total, tels que ceux du tableau précédent, dans la mesure de leur précision, confirment cette hypothèse comme il est aisé de s'en rendre compte.

Nous avons établi ces relations pour les vins blancs de Bordeaux [46], en effectuant des additions connues d'acide sulfureux et en déterminant la quantité qui reste à l'état libre après quatre jours (méthode indiquée par MM. Moreau et Vinet [36]); ces relations, prises en sens inverse, vont nous permettre de calculer l'acide sulfureux total oxydé, en fonction de l'acide sulfureux libre disparu, d'une manière approximative sans doute, mais plus précise cependant que par des dosages d'acide sulfureux total.

Ces relations sont les suivantes :

Pour SO^2 l. = 30 à 40 mgr. par l., le SO^2 t. oxydé est le double du SO^2 l. disparu;
 Pour SO^2 l. = 60 à 70 mgr. par l., le SO^2 t. oxydé est les $\frac{3}{2}$ du SO^2 l. disparu;
 Pour SO^2 l. = 90 à 100 mgr. par l., le SO^2 t. oxydé est les $\frac{4}{3}$ du SO^2 l. disparu;
 Pour SO^2 l. = 150 mgr. par l. et plus, le SO^2 t. oxydé est égal au SO^2 l. disparu.

Ces relations ont permis de tracer sur le graphique 40 la courbe de l'acide sulfureux total oxydé en fonction de la courbe de l'acide sulfureux libre disparu.

Par ailleurs, 1 cc. d'oxygène est capable d'oxyder, à très peu près, 6 milligrammes d'acide sulfureux; par conséquent, la quantité maximum d'acide sulfureux total qui peut être oxydé dans un vin saturé à 20° et contenant 6 cc. par litre est, lorsque tout cet oxygène est consommé, de 36 milligrammes; dans ces conditions, les ordonnées portent en même temps les centimètres cubes d'oxygène combiné par litre (0 à 6) et les milligrammes d'acide sulfureux oxydé (0 à 36); la correspondance des deux échelles est telle que la courbe de l'acide sulfureux total est en même temps la courbe de l'oxygène fixé sur lui; et l'horizontale 6 cc. tracée sur le graphique représente la quantité totale d'oxygène combiné.

Ainsi les distances entre la courbe et l'horizontale (partie hachurée du graphique) représentent l'oxygène employé à oxyder les éléments propres du vin autres que l'acide sulfureux.

On voit que pour des acides sulfureux libres faibles il y a une oxydation sensible du vin lui-même et que l'importance de cette oxydation diminue quand l'acide sulfureux libre augmente, pour devenir nulle à partir de SO^2 libre = 100 approximativement; ce qui n'empêche pas les oxydations exigeant de très faibles quantités d'oxygène, par exemple la destruction des bouquets ou des diastases (Laborde [26], Dubaquié [8], de s'accomplir même pour des SO^2 élevés.

Par exemple :

Pour SO^2 l. initial = 100; oxyg. fixé sur SO^2 = 5,8; oxyg. fixé sur le vin = 0,2;
 Pour SO^2 l. initial = 75; oxyg. fixé sur SO^2 = 5,6; oxyg. fixé sur le vin = 0,4;
 Pour SO^2 l. initial = 50; oxyg. fixé sur SO^2 = 5,0; oxyg. fixé sur le vin = 1,0;
 Pour SO^2 l. initial = 30, oxyg. fixé sur SO^2 = 4,3; oxyg. fixé sur le vin = 1,7;
 Pour SO^2 l. initial = traces, oxyg. fixé sur SO^2 = 3,0; oxyg. fixé sur le vin = 3,0
 (la dernière ligne résultera du paragraphe suivant).

Ajoutons que la quantité relative d'oxygène fixé sur les éléments propres du vin diminue vers les basses températures.

b) Cas des vins qui n'en contiennent qu'à l'état combiné.

En réalité, tous les vins blancs contiennent non seulement de l'acide sulfureux combiné, mais encore de l'acide sulfureux libre au moins à l'état de traces, quelques milligrammes par litre, sensibles à la liqueur d'iode. Les quelques gouttes d'iode nécessaires dans ce cas pour colorer l'empois d'amidon correspondent bien à la présence d'acide sulfureux libre. En effet, la coloration bleue disparaît rapidement, une nouvelle addition d'iode la fait reparaître, et ainsi de suite; et en même temps l'acide sulfureux combiné décroît. Donc la disparition de la coloration bleue correspond à la libération d'une nouvelle quantité d'acide sulfureux de ses combinaisons aldéhydiques et signifie que l'équilibre nécessite absolument la présence d'une petite quantité d'acide sulfureux libre.

Dans les vins rouges, une fraction de l'iode ajoutée est fixée sur les matières tannoïdes, mais ils présentent ce même mécanisme de libération de l'acide sulfureux.

Ceci dit, nous avons essayé, comme précédemment, de faire la part entre l'oxygène dissous qui se fixe sur l'acide sulfureux et l'oxygène qui se fixe sur les éléments propres du vin. Pour cela, nous avons saturé dans l'air à 20° des vins blancs ne contenant que des traces d'acide sulfureux libre et, après disparition complète de l'oxygène dissous, nous avons déterminé avec le plus de soin possible la diminution de l'acide sulfureux total. Cette diminution, assez variable d'un vin à un autre, est en moyenne de 18 milligrammes par litre, correspondant à la combinaison de 3 cc. d'oxygène; ce point est représenté sur le graphique 10, et les courbes tracées précédemment ont été prolongées en pointillé pour des acides sulfureux libres compris entre 30 et 0.

Autrement dit, on peut dire en gros que dans ces vins la moitié de l'oxygène se fixe sur l'acide sulfureux, l'autre moitié sur les éléments oxydables propres du vin.

CHAPITRE VI

ROLE ET CONDITIONS DES OXYDATIONS AU COURS DU VIEILLISSEMENT

Les vins dont on recherche l'amélioration par le vieillissement sont gardés en fûts de bois, de 225 litres généralement, pendant deux à quatre années, et en bouteilles pendant un temps plus ou moins long. Nous essaierons, dans ce chapitre, de préciser le rôle de l'oxygène dans les diverses phases du vieillissement et d'analyser les conditions dans lesquelles cet oxygène est présenté au vin.

Nous allons d'abord, dans un premier paragraphe, signaler quelques observations concernant l'évent qui se manifeste, au cours de la conservation des vins, après chaque aération, et disparaît au bout d'un temps plus ou moins long, après combinaison de tout l'oxygène qui a été dissous par cette aération.

§ 1. — EFFETS PASSAGERS DE L'OXYGÈNE. ÉVENT

On sait que l'aération d'un vin a pour conséquence des modifications organoleptiques particulières désignées sous le nom d'évent. L'évent, qui est la somme de plusieurs effets chimiques de l'oxygène, consiste d'abord, après la combinaison de quelques dixièmes de centimètre cube d'oxygène, dans la diminution ou la destruction de la plupart des bouquets et des odeurs, ensuite dans l'apparition d'une certaine saveur, enfin d'une amertume caractéristique qui fait la transition entre l'évent et les caractères qui apparaissent par une aération plus prolongée, de rancio dans les vins rouges, et de madère dans les vins blancs.

La vitesse de formation de l'évent augmente très rapidement avec la température, comme toute oxydation; par exemple, le même résultat est atteint en plusieurs semaines à -2° et en quelques heures à 22° . Mais lorsque le vin est remis à l'abri de l'air, l'évent disparaît plus vite lorsque la température est plus élevée.

Un simple contact momentané du vin et de l'air, tel un soutirage, une mise en bouteilles ou une prise d'échantillons, ayant pour effet de dissoudre de l'oxygène, même en très petite quantité, entraîne, quelques heures après, les premières manifestations de l'évent.

Nous avons vu que cette première manifestation consiste dans la disparition provisoire de la plupart des odeurs et bouquets, innés ou acquis, par combinaison rapide d'oxygène (et quelques dixièmes de centimètre cube suffisent souvent, soit moins de 1/1.000.000), par exemple vingt-quatre heures après un soutirage ou un simple prélèvement d'échantillon. Si le vin est remis à l'abri de l'air, les odeurs innées, par exemple celles qui sont propres aux vins jeunes (p. 76) reparaissent intégralement en quelques semaines; au contraire, les odeurs acquises, telles le bouquet des vins vieux en bouteilles, encore plus sensible d'ailleurs à des traces d'oxygène, ne reparaissent intégralement que très longtemps après leur disparition à l'air.

En somme, on peut, semble-t-il, représenter ces faits de la manière suivante :

1° Les substances odorantes préexistantes dans le vin formeraient, par une aération légère et momentanée, avec l'oxygène ou un produit intermédiaire d'oxydation, une combinaison inodore et réversible, c'est-à-dire rapidement dissociée à l'abri de l'oxygène; nous verrons que par une oxydation prolongée, ces substances sont définitivement et complètement modifiées (p. 77).

2° Les substances odorantes qui constituent le bouquet des vins vieux, formées par des réactions limitées entre les constituants du vin, tels les éthérifications, subiraient par la plus petite oxydation une modification définitive en une substance inodore et ne pourraient se reformer, à l'abri de l'air, que de toutes pièces, par les mêmes réactions chimiques qui les ont engendrées une première fois. Il est certain que ces réactions tendent constamment à s'accomplir, puisque le vin en possède toujours les éléments, mais pendant la conservation en fûts, leur produit disparaît, au fur et à mesure de sa formation, par oxydation et évaporation. C'est la raison pour laquelle le bouquet ne peut atteindre son plein développement qu'en bouteilles (V. aussi p. 25).

Signalons, parmi les odeurs et caractères s'atténuant par oxydation, ceux de l'acescence, sans que cette atténuation corresponde à une diminution de l'acidité volatile; ce n'est donc pas la présence d'acide acétique qui détermine directement les caractères de l'acescence; ceux-ci d'ailleurs n'apparaissent nullement par addition d'acide acétique à un vin.

Remarquons que la disparition des bouquets peut être la conséquence d'une évaporation. Mais dans des expériences sur l'oxydation nous avons écarté toute évaporation, soit en plaçant les vins en présence d'air dans des flacons fermés, soit en les saturant d'air et les plaçant ensuite à l'abri de l'air (p. 28); dans ces conditions, la disparition complète des bouquets, qui est uniquement le fruit de l'oxydation, demande au moins vingt-quatre heures, au lieu qu'elle est achevée en quelques heures lorsque le vin est exposé au libre contact de l'atmosphère.

Les modifications organoleptiques de l'évent apparaissent souvent à la suite d'une manutention, d'une cuve dans une autre par exemple, mais elles n'en sont pas la conséquence directe; elles résultent uniquement de l'aération que toute manutention entraîne presque inévitablement (chap. II), car une agitation très violente ne produit rien de semblable si elle s'accomplit rigoureusement à l'abri de l'air. Par exemple, contraire-

ment à une opinion répandue, le passage d'un vin aussi vite que l'on veut dans une tuyauterie très longue n'apporte à ce vin absolument aucune modification s'il s'accomplit à l'abri rigoureux de l'air, et, ajoutons, si la tuyauterie est inattaquable et si elle est propre; il est vrai que ces trois conditions sont très rarement remplies.

De même on sait (M. Mathieu [35 bis]) qu'après une filtration d'un vin contenant de l'oxygène dissous, ce qui est le cas habituel (p. 22), les modifications de l'évent sont en général particulièrement développées (elles prennent d'ailleurs un caractère assez particulier), comme si, au sein de la paroi poreuse qui constitue le filtre, les phénomènes d'oxydation prenaient une intensité très grande.

L'expérience est tout à fait caractéristique dans le cas de l'ultrafiltration sur collodion : effectuée dans l'air en vase clos, de manière à éviter l'évaporation de l'alcool, qui serait considérable à l'air libre, l'ultrafiltration produit une altération considérable, quoique passagère, de l'odeur et de la saveur, surtout si la température est un peu élevée; au contraire, effectuée en atmosphère d'azote sur des vins maintenus depuis longtemps complètement privés d'oxygène dissous, l'ultrafiltration donne, dans tous les cas, quelle que soit la nature du vin et quelle que soit la dureté du collodion, et même au cours de dégustations effectuées immédiatement après l'opération, des vins identiques aux témoins.

Ce qui est vrai de l'ultrafiltration, l'est *a fortiori* de la filtration, et l'opinion très répandue selon laquelle la filtration entraîne une fatigue du vin tient certainement à ce que cette opération est, en pratique, toujours effectuée en présence d'oxygène dissous, au moins en petites quantités (p. 22); comme il suffit d'une teneur infime se traduisant par la présence de quelques dixièmes de milligramme d'ion ferrique par litre pour que l'altération du vin soit sensible, il est, dans les manipulations de la pratique, difficile de l'éviter totalement, à moins de faire subir au vin, avant la filtration, un repos suffisant à l'abri complet de l'air. Le meilleur procédé, bien souvent très commode au point de vue expérimental, mais qui ne saurait être recommandé dans la pratique, est d'ajouter au vin, avant filtration, des traces d'hydrosulfite de sodium, qui, non seulement détruisent l'oxygène dissous, mais encore réduisent les oxydants intermédiaires.

Le caractère essentiel de l'évent est sa disparition plus ou moins rapide, s'il n'est pas trop prononcé, lorsque le vin est remis à l'abri de l'air. Il semble par conséquent, au premier abord, que les substances qui le constituent résultent de réactions réversibles et pourraient être assimilées à certains des corps intermédiaires étudiés au chapitre IV qui ont précisément ce caractère de réversibilité.

Il n'est pas douteux cependant, comme on l'a souvent affirmé (Laborde [32]) que l'aldéhyde acétique est responsable de cette amertume caractéristique de l'évent et de la madérisation, non par sa présence elle-même mais par un composé qu'elle engendre dans le vin; en effet, en ajoutant de l'aldéhyde acétique à un vin, son odeur et son goût, d'abord très différents de ceux de l'évent, se modifient progressivement, jusqu'à leur être identique.

Nous savons que l'aldéhyde peut exister dans les vins sous deux états :

à l'état libre, à la suite d'une aération, forme sous laquelle elle engendre l'amertume de l'évent; à l'état combiné, en particulier avec l'acide sulfureux, forme sous laquelle elle est masquée à la dégustation. On comprend qu'une addition, dans un vin éventé, d'acide sulfureux, en léger excès pour fixer toute l'aldéhyde libre, suffise pour faire disparaître immédiatement l'amertume.

Le dosage séparé de ces deux formes est assez confus, ce qui rend très délicate la question de l'aldéhyde dans les vins. Les auteurs qui l'ont abordée (Kayser et Demolon [23], Trillat et Sauton [49], Laborde [32] lui reconnaissent essentiellement une double origine physiologique : principalement la fermentation alcoolique en présence d'acide sulfureux, et accidentellement l'oxydation de l'alcool par des levures vivant au voisinage de la surface. Ils lui attribuent aussi une origine purement chimique; l'oxydation de l'alcool par l'oxygène de l'air.

En réalité, étant donné ce que nous savons (p. 71) de la dissociation dans les vins rouges et blancs, au fur et à mesure que l'acide sulfureux libre s'oxyde, des combinaisons de l'aldéhyde et de l'acide sulfureux, il est vraisemblable que la plus grande partie de l'aldéhyde libre trouvée après une aération, et par conséquent l'amertume qu'elle engendre, résultent de cette dissociation beaucoup plus que de l'oxydation de l'alcool.

Cette hypothèse permet de comprendre de la manière suivante le rôle, dans le soutirage des vins, du « méchage », qui constitue une addition d'acide sulfureux (p. 21). L'oxygène introduit par un soutirage oxyde les traces d'acide sulfureux que tout vin contient à l'état libre; pour rétablir l'équilibre, une fraction de l'acide sulfureux et de l'aldéhyde combinée avec lui est libérée, exactement comme dans les dosages par l'iode (p. 71). De cette libération d'aldéhyde résulte l'amertume de l'évent, et en même temps les précipitations ultérieures de colorant suivant le mécanisme décrit par Trillat [49] (voir aussi p. 82). Le rôle d'une addition d'acide sulfureux au moment de l'aération aurait simplement pour effet d'empêcher cette libération d'aldéhyde.

En particulier la mise en bouteilles des vins constitue, évidemment pour des raisons d'impossibilité matérielle, un soutirage s'accomplissant sans « méchage »; et on sait qu'après cette opération, les vins, notamment les vins rouges, toujours plus pauvres en acide sulfureux que les blancs, présentent un événement très accusé qui persiste pendant plusieurs mois et qu'on désigne sous le nom de « maladie de la bouteille ».

L'expérience montre qu'il est facile, dans le cas des vins destinés à une consommation prochaine, d'éviter la maladie de la bouteille en effectuant une addition de 20 à 30 milligrammes d'acide sulfureux par litre, dose correspondant au méchage (une addition plus élevée, de 50 à 100 milligrammes, modifierait profondément les caractères du vin; cette addition peut être faite sous forme de solution par exemple, un peu avant ou au moment de la mise en bouteilles; même si, pendant cette opération, l'aération a été très vive, jusqu'à saturation, le vin demeure identique, où à très peu près, à un échantillon du même vin non aéré. M. Dubaqué recommande de rapprocher le plus possible la mise en bouteilles des vins rouges du précédent soutirage, c'est-à-dire de la dernière addition d'acide sulfureux, afin que la teneur en acide sulfureux libre soit encore suffi-

sante, au moment de cette opération, pour éviter la maladie de la bouteille.

On l'atténuerait déjà beaucoup en effectuant la mise en bouteille sous une pression aussi basse que possible (p. 21), de 5 centimètres par exemple, en tout cas pas plus élevé que la hauteur d'un fût, ou encore en faisant plonger l'orifice d'arrivée au fond de la bouteille (p. 17). Les mêmes remarques s'appliquent aux prises d'échantillons et au décantage des vins vieux en bouteilles, qu'il y aurait grand intérêt à effectuer à l'aide d'un siphon ou sur gaz inerte.

La libération des aldéhydes, conséquence de la disparition d'acide sulfureux par oxydation, n'est évidemment qu'un des éléments de l'évent et des caractères de rancio ou de madère. Mais, et d'une manière très générale, il n'y a guère d'espoir de préciser complètement la nature des modifications et des caractères qui apparaissent dans l'oxydation des vins autrement que par l'analyse immédiate comparée, avant et après oxydation, problème dont nous aurons un peu plus loin (p. 85) l'occasion de voir toute l'utilité et toute la difficulté.

§ II. — ROLE DE L'OXYGÈNE AU COURS DU VIEILLISSEMENT EN FUTS

On sait qu'au cours de la conservation en fûts de bois on observe d'abord dans les vins rouges des précipitations abondantes, la disparition de la teinte vive, de la saveur acerbe; ensuite les précipitations sont de moins en moins abondantes, la couleur subit une modification lente et caractéristique, en même temps que le bouquet et la saveur s'affinent, en prenant les caractères bien connus propres aux vins vieux. En outre, dans les vins blancs comme dans les vins rouges, on observe la diminution de ces odeurs et parfums divers propres aux vins jeunes, généralement dans le courant de la première année, tandis que persiste le bouquet caractéristique de chaque vin.

On sait aussi que la conservation en fût et les soins habituels permettent une lente diffusion d'oxygène dont nous avons mesuré l'importance (p. 23).

Les modifications du vieillissement résultent-elles d'oxydations, conséquence de cette diffusion d'oxygène? Les expériences de Pasteur [39] répondent par l'affirmative : ces modifications ne s'accomplissent jamais dans des échantillons prélevés aussitôt après la fermentation et gardés à l'abri de l'air. Elles s'accomplissent au contraire, au moins en gros, en présence d'oxygène.

Laborde, dans une très intéressante étude sur le vieillissement des vins [30], a complété ces recherches de Pasteur; il a montré en particulier que si on place à l'abri de l'air, en tubes scellés, des vins déjà vieillis en fûts pendant quelques mois, le colorant précipite malgré l'absence d'oxygène.

Nous avons, sur ce sujet, effectué des observations soit par exposition à l'air des vins dans des flacons manométriques (p. 15) qui permettent de savoir à quelle quantité d'oxygène combiné correspond telle

modification, soit par plusieurs saturations successives laissant entre elles le temps nécessaire à la combinaison totale de l'oxygène, procédé qui permet également de connaître à tout moment la quantité d'oxygène combiné.

Dans ces conditions, la précipitation du colorant des vins rouges, se faisant en granulations microscopiques irrégulières, violettes ou noirâtres, commence dès la combinaison de quelques centimètres cubes d'oxygène par litre : la modification de la couleur exige toujours davantage, 25 cc. au moins, pour être sensible. Quant à la diminution des odeurs et bouquets propres aux vins jeunes, elle est progressive et définitive, comme si la substance qui les engendre était détruite contrairement à l'évent (p. 73); d'ailleurs accélérée par l'évaporation, elle exige plusieurs dizaines de centimètres cubes d'oxygène par litre, c'est-à-dire des quantités beaucoup plus importantes que la disparition des odeurs résultant de l'évent.

Si l'on considère les diverses modifications qui sont la conséquence des oxydations en fûts, elles sont, d'une manière générale, favorables à la qualité des vins rouges et défavorables à la qualité des vins blancs; ces derniers, non seulement perdent leur fraîcheur et leur parfum original, plus ou moins agréable, mais encore ils subissent une diminution de fruité, de moelleux et prennent à la longue, au bout de quatre à cinq ans, une saveur dure, désagréable, qui est très spécifique de la garde en fûts et ne se produit pas dans la garde en bouteilles ou en cuves.

L'amélioration de la qualité des vins blancs ne demande pas d'oxygène. De ce que la madérisation est un phénomène d'oxydation il ne faut pas conclure que le développement des vins blancs est favorisé par l'oxygène, comme si la madérisation n'était qu'un vieillissement exagéré : elle doit être en réalité considérée comme un accident, comme une déviation et non pas comme une exagération du développement normal des vins blancs.

Sans doute, d'une manière empirique, l'oxygène paraît favorable au développement des vins blancs, et les praticiens, d'après cette observation d'ensemble, s'attachent à les soutirer fréquemment avec le maximum d'aération et à maintenir les fûts ouverts. Mais il faut bien voir que cette position ouverte des fûts n'est qu'une précaution contre des refermentations possibles et que les soutirages fréquents et avec aération sont en réalité surtout commandés : dans le cas des vins secs, par la nécessité d'activer la fermentation secondaire, très lente dans les vins blancs, et d'éliminer le gaz carbonique qui en résulte; dans le cas des vins doux, par la nécessité d'ajouter de l'acide sulfureux au fur et à mesure qu'il s'oxyde.

D'une manière générale, il faut bien considérer qu'une garde en fûts de plusieurs années, avec l'introduction d'oxygène qu'elle entraîne, ne s'est pas seulement imposée par des considérations de qualité, mais surtout par des nécessités de stabilité; par exemple la bonne conservation ultérieure exige non seulement l'élimination progressive des bactéries par repos et soutirages successifs, mais encore la destruction de l'oxydase, qui est un effet de l'oxygène (Laborde [26]), la disparition complète du sucre dans le cas des vins secs; de même, la clarification

des vins nouveaux et la floculation des colloïdes sont facilitées par l'oxygène, en partie grâce à la présence d'ion ferrique qu'elle engendre; enfin, dans les vins blancs riches en fer, la possibilité de casse ferrique s'atténue par la garde en fûts.

Ce sont là autant de faits qui rendent nécessaire, au moins au premier abord et au seul point de vue de la stabilité, un temps suffisant de conservation en fûts.

Mais aujourd'hui nos connaissances et nos moyens nous rendent maîtres de plus en plus des conditions de la stabilité et nous permettent, par conséquent, de réaliser, au double point de vue de la qualité et du prix de revient, un grand progrès, en évitant de garder trop longtemps les vins blancs dans des fûts de bois de petites dimensions, qui, par le triple jeu des oxydations, de l'évaporation et de la dissolution des éléments du bois, entraînent fatalement des pertes de qualité.

Déjà les expériences conduites en 1903 par Laborde [27] avec dégustations d'experts, sur les grands vins blancs de la Gironde, ont nettement montré qu'au point de vue de la qualité, il y a tout intérêt à réduire le plus possible le temps de garde en fût des vins blancs.

Les vins rouges au contraire s'améliorent par la garde en fûts : le problème est donc ici l'opposé de celui que présente la technique des vins blancs.

Au lieu d'éviter les conditions de la garde en fûts, il faut au contraire les préciser, pour être certain de ne pas s'en écarter; c'est ce que nous allons voir au paragraphe suivant.

Il faut cependant remarquer que les quantités d'oxygène combinées pourraient être bien moins grandes qu'elles ne le sont dans la pratique courante; en effet, des vins rouges fins, mis en bouteilles au bout de quelques mois, se développent par la suite normalement, quoique un peu plus lentement au début, comme l'ont montré les expériences conduites par Gayon [17] sur la pasteurisation en bouteilles des vins nouveaux. Ces expériences paraissent établir qu'après la première année le rôle de l'oxygène dans le vieillissement des vins rouges est assez secondaire, et il est probable que là également l'habitude d'une longue garde en fûts s'est, pour une part, imposée par la nécessité d'éliminer les bactéries et les oxydases, résultat que l'on obtient aujourd'hui rapidement et sans aucun dommage par une pasteurisation bien faite.

Remarquons enfin que parmi les réactions chimiques qui s'accomplissent pendant le vieillissement, il intervient aussi des réactions intérieures telles des éthérifications, étrangères à toute oxydation et qui peuvent être accélérées par une température un peu élevée.

On admet également avec raison que certains éléments du bois, qui se dissolvent dans les vins pendant la garde en fûts, interviennent dans une large mesure dans la saveur et l'odeur des grands vins rouges.

§ III. — CONDITIONS DES OXYDATIONS EN FûTS DE BOIS

L'intérêt est évident de préciser ces conditions que nous pouvons considérer comme parfaites puisqu'elles conduisent à la perfection bien connue des grands vins rouges.

Tout d'abord quelles sont les quantités d'oxygène qui, pendant la conservation en fûts, pénètrent dans le vin par le triple effet des soutirages, de la perméabilité des parois et de l'existence d'une surface libre?

Pendant la première année de garde, qui s'accomplit toujours en fûts de bois ouverts (position dite « bonde dessus ») et avec des soutirages fréquents (4 en général), la quantité d'oxygène qui diffuse dans le vin est, d'après les déterminations du chapitre II, de l'ordre de 35 cc. par litre, soit 18 cc. par la surface libre, 3 cc. à travers les douelles des fûts et 14 cc. par les soutirages (chap. II).

Pendant les années suivantes, les vins, notamment les vins de Bordeaux, sont placés en fûts fermés (position dite « bonde de côté ») et reçoivent par an 2 soutirages, en général sans aération dans le cas des vins rouges, ce qui correspond à une diffusion d'oxygène plus faible que dans la première année, de l'ordre de 25 cc. par litre, soit 18 cc. par la surface, 3 cc. à travers les douelles et 4 à 8 cc. par les soutirages, suivant qu'ils sont effectués à l'abri de l'air (arrivée du vin à la partie inférieure du fût) ou à l'air.

Mais suffit-il, pour obtenir des résultats identiques, de combiner rapidement à un vin rouge la quantité d'oxygène qu'il combine pendant son vieillissement normal, ce qui serait très facile par des introductions répétées d'air jusqu'à saturation d'oxygène, laissant entre elles le temps nécessaire à la combinaison de l'oxygène dissous (approximativement 6 cc.) ? Sans doute on obtient ainsi en gros certains caractères du vieillissement tels que les précipitations et la modification de la couleur, mais jamais la finesse d'un bon vin, et souvent de mauvais goûts, indépendamment de toute modification passagère telle que celle de l'évent.

Autrement dit, 1 cc. d'oxygène dissous d'un seul coup dans un vin rouge n'a pas les mêmes effets que 1 cc. introduit progressivement.

Cette observation, faite depuis longtemps, a conduit à distinguer l'aération ménagée de l'aération rapide; mais au fond cette distinction est demeurée très vague.

Nous croyons être en mesure, grâce aux résultats que nous avons développés dans les chapitres précédents, concernant la formation de corps oxydants intermédiaires, d'en donner une signification précise.

Nous pouvons dire qu'une aération est rapide lorsque la vitesse de dissolution de l'oxygène est supérieure à sa vitesse de combinaison (cas du soutirage), et qu'une aération est lente dans le cas contraire (cas de l'aération en fût).

Tout d'abord, rappelons (chap. IV) que les oxydations résultant de la présence dans le vin d'oxygène dissous (aération rapide) s'accomplissent par le processus suivant : formation d'oxydants intermédiaires, tels l'ion ferrique et l'ion cuivrique, qui oxydent à leur tour les substances oxydables et se reforment jusqu'à épuisement de tout l'oxygène dissous.

Indépendamment des soutirages à l'air (qu'on évite le plus possible pour les grands vins rouges), et qui constituent des aérations rapides, les autres oxydations en fûts sont le fruit d'aérations lentes. En effet, les dosages d'oxygène par extraction des gaz montrent qu'un vin en fûts, au bout d'un temps suffisant après une aération, ne contient aucune trace d'oxygène dissous; autrement dit, la diffusion de l'oxygène est si lente

que sa combinaison est bien plus rapide que sa diffusion et s'accomplit tout entière à la surface de contact vin-air, c'est-à-dire sur la paroi des fûts et principalement à la surface libre, sans intéresser la masse du vin.

On conçoit aisément que les substances oxydées diffusent de ces points périphériques vers la masse du vin, tandis que les substances oxydables suivent la marche inverse, de manière à rendre toujours uniformes les concentrations des unes et des autres. (En réalité, ce mécanisme, en ce qui concerne l'oxydation à travers les parois, n'est pas aussi simple, parce qu'il s'accomplit d'une manière très particulière, dans une zone de concentration élevée en tanin; et ce qui diffuse des parois vers la masse, ce n'est pas de l'oxygène, mais du vin chargé en tanin et oxydé sous cette forme).

D'ailleurs, l'oxygène qui pénètre ne réalise pas aux points périphériques uniquement des oxydations définitives (en passant, bien entendu, par le stade d'oxydants intermédiaires. Une partie de l'oxygène reste sous forme d'oxydants intermédiaires qui diffusent vers la masse; en effet, les dosages par l'hydrosulfite, dans les vins blancs et rouges, montrent que la masse du vin, si elle ne renferme pas d'oxygène moléculaire, contient des oxydants intermédiaires; leur teneur, exprimée en oxygène, est, dans les fûts, de quelques dixièmes de centimètre cube par litre. Ce fait expérimental pouvait être prévu, puisque la formation des oxydants intermédiaires est beaucoup plus rapide que leur destruction (p. 48).

On conçoit qu'ils réalisent des oxydations dans la masse du vin et se renouvellent sous leur forme oxydée aux points périphériques principalement à la surface de contact vin-air.

Il semble donc, au premier abord, qu'une oxydation consécutive à une aération rapide et une oxydation en fût, résultant d'une aération ménagée, s'accomplissent de la même manière, par des oxydants intermédiaires.

Mais il est bien facile de marquer que ce ne sont pas du tout les mêmes oxydants intermédiaires qui agissent dans l'un et l'autre cas.

En effet, lorsqu'un vin reçoit une très faible quantité d'oxygène par rapport à sa masse et, par conséquent, par rapport à la vitesse de disparition de cet oxygène reçu, cette quantité est insuffisante pour former la totalité des oxydants intermédiaires possibles. Ceux qui apparaissent, c'est-à-dire ceux qui se forment le plus facilement, sont de ce fait les oxydants intermédiaires les plus difficiles à réduire, c'est-à-dire les moins oxydants ou, en d'autres termes, les plus faibles (p. 48); et les oxydants intermédiaires forts n'apparaissent que si la quantité d'oxygène est suffisante pour qu'au préalable tous les corps capables de donner des oxydants intermédiaires faibles soient sous leur forme oxydée. Ces derniers participent alors aux oxydations beaucoup moins que les plus forts. En somme, ce raisonnement est tout simplement basé sur cette règle générale qu'un système oxydant fort ne peut pas exister sous sa forme oxydée en présence d'un système oxydant faible sous sa forme réduite.

Si, par exemple, nous considérons les ions métalliques spécialement étudiés au chapitre IV, nous avons vu (p. 53) que l'ion ferrique, oxydant intermédiaire fort, n'apparaît dans un vin que si ce vin contient de l'oxygène dissous, au lieu qu'il est complètement absent dans les vins en

fûts et *a fortiori* dans les vins en bouteilles. Au contraire, l'ion cuivrique, oxydant intermédiaire faible, persiste très longtemps en l'absence d'oxygène dissous. En d'autres termes, l'ion cuivrique intervient seul dans une oxydation ménagée et l'ion ferrique dans une oxydation rapide.

En conséquence, toute la différence entre les aérations ménagées et les aérations rapides du vin réside dans ce fait que les premières ne se font que par l'intermédiaire d'oxydants faibles, au lieu que les secondes se font par l'intermédiaire d'oxydants forts. On conçoit dans ces conditions que, dans le second cas, des oxydations s'accomplissent, qui sont impossibles dans le premier, puisque le vin contient des substances d'oxydabilité diverses et dont l'oxydation comprend plusieurs stades plus ou moins faciles à franchir.

On peut encore traduire cette différence entre les aérations ménagées et les aérations rapides en disant que les oxydations qui résultent des premières s'accomplissent à un potentiel d'oxydation-réduction faible, et inversement.

On comprend maintenant qu'une augmentation de l'intensité d'aération, c'est-à-dire un accroissement de la quantité d'oxygène présentée pendant un temps donné à une masse de vin donnée, n'ait pas seulement pour résultat d'augmenter la vitesse de combinaison de cet oxygène, mais qu'elle permette, grâce à la formation d'oxydants intermédiaires plus énergiques, la réalisation d'oxydations différentes, dont les effets peuvent être nuisibles.

Et c'est la connaissance de la formation des corps oxydants intermédiaires qui nous permet d'interpréter cette observation d'une manière satisfaisante, au lieu que, si on voit dans les oxydations du vin une simple fixation de l'oxygène moléculaire sur les substances oxydables, on comprend bien mal que l'augmentation de la quantité d'oxygène présentée au vin ait d'autres effets que d'accroître la vitesse d'oxydation. C'est en effet une règle générale que la vitesse, mais non la nature, d'une réaction lente, telle que l'oxydation des éléments du vin, dépend de la concentration en corps réagissants.

Nous pensons qu'il serait très utile de tenir compte de ces faits, non seulement pour bien comprendre la manière dont les choses se passent dans la pratique courante, mais aussi lorsqu'on veut essayer de diminuer le temps de vieillissement en fûts ou encore de remplacer le fût de bois, si onéreux par suite de l'évaporation qu'il entraîne, par des procédés d'oxydation dans lesquels l'évaporation ne serait pas la contrepartie de l'oxydation, en résumé lorsqu'on veut obtenir avec beaucoup moins de frais et plus de sécurité des vins ayant tous les caractères d'une longue conservation en fûts.

Les essais empiriques de vieillissement qui sont effectués vont en général à l'encontre de cette loi, à savoir qu'au cours de la conservation en fûts de bois les oxydations qu'ils veulent imiter se font par l'intermédiaire d'oxydants faibles. Et la solution résiderait plutôt dans un procédé d'oxydation par l'air, qui interdise ou limite la formation d'oxydants intermédiaires forts, dont la présence pourrait être contrôlée par la détermination des potentiels d'oxydation-réduction (p. 56).

Ou encore, et d'une manière toute théorique, on pourrait élever la con-

centration en oxydants intermédiaires faibles, tel l'ion cuivrique, puisque la vitesse d'une oxydation dépend de la concentration en corps oxydants, tandis que la possibilité de cette oxydation dépend de la force de l'oxydant.

Nous pouvons, pour terminer ce paragraphe, compléter une des conclusions du chapitre IV. Nous avons vu (p. 55), que le cuivre est un catalyseur d'oxydation plus énergique que le fer, parce que l'ion cuivrique est moins oxydant que l'ion ferrique. Cela est vrai lorsqu'il s'agit de substances oxydables par l'un et l'autre de ces deux ions; mais s'il s'agit de substances difficilement oxydables, le cuivre peut fort bien ne pas avoir d'effet catalytique sur leur oxydation et le fer en avoir un. Précisément, nous avons observé (p. 35), par la technique hydrosulfite appliquée aux vins blancs sans acide sulfureux libre et à certains tanins, une augmentation de la vitesse d'oxydation par addition de fer et non par addition de cuivre à même dose.

§ IV. — CONDITIONS DU VIEILLISSEMENT EN BOUTEILLES

Le dernier stade du vieillissement des vins s'accomplit en bouteilles, pendant plusieurs années; il correspond à la précipitation du colorant des vins rouges en dépôts d'aspect microscopique bien connu, et au plein développement des bouquets des vins fins; en particulier les grands vins blancs de Bordeaux, qui ne s'améliorent pas pendant le vieillissement en fûts, prennent au contraire en bouteilles un bouquet très caractéristique et très agréable, accompagné d'un accroissement très net du « gras » (il semble bien que, d'une manière générale, les éléments du « gras » doivent être en partie recherchés dans les substances volatiles); l'apparition de ce bouquet nous permettra des observations intéressantes.

Ces modifications s'accomplissent aussi bien en plaçant dans des tubes scellés des vins déjà vieillis en fûts de bois et sont accélérées par une température un peu élevée; si les vins rouges supportent difficilement pendant longtemps une température de 25° sans prendre un goût de brûlé, les vins blanc supportent au contraire très bien 30° à l'abri complet de l'air (en tubes scellés), et, à cette température, le bouquet se développe en quelques semaines au lieu de plusieurs années.

En considérant en outre que les quantités d'oxygène qui pénètrent dans les bouteilles sont infimes (chap. II, p. 27), de l'ordre de quelques dixièmes de centimètre cube par litre, nous croyons pouvoir affirmer que ces modifications sont étrangères à toute oxydation; elles sont uniquement le fruit de réactions intérieures, telles que polymérisation du colorant (p. 67) ou éthérifications.

En ce qui concerne la précipitation du colorant en dépôts abondants, Trillat [49] a montré qu'elle pourrait être la conséquence de la fixation sur le colorant de très petites quantités d'aldéhyde acétique; d'après ce que nous avons vu à propos de l'évent (p. 75), nous comprenons très bien que cette aldéhyde puisse apparaître en l'absence de tout oxygène par une dissociation de ses combinaisons avec l'acide sulfureux, si celui-ci se porte progressivement sur d'autres substances que l'aldéhyde.

Sans doute, ce transport de l'acide sulfureux, qui pourrait expliquer bien des phénomènes du vieillissement, n'est qu'une hypothèse; il paraît bien, cependant, être la seule manière de comprendre que la madérisation des vins blancs, qui résulte de la présence d'aldéhyde libre, puisse se produire en bouteille : en effet, les très faibles quantités d'oxygène introduites ne peuvent expliquer la disparition de tout l'acide sulfureux libre d'abord, la formation d'aldéhyde ensuite.

Non seulement les modifications en bouteilles ne sont pas le fruit de l'oxydation, mais encore une aération, aussi légère soit-elle, pendant la garde en bouteilles a des effets déplorables; elle détruit les bouquets si péniblement développés et qui exigent ensuite plusieurs années pour se reformer, et même, dans le cas des vins blancs de Bordeaux notamment, nous avons souvent constaté que la substance de leur bouquet très agréable dont nous avons parlé, se modifie progressivement à la suite d'une aération infime, par le seul fait de maintenir la bouteille ouverte quelques instants ou un décantage; elle se transforme, non en une substance inodore, mais en une substance à odeur différente et désagréable, beaucoup plus stable vis-à-vis de l'aération et identique au brûlé caractéristique qui se développe dans ces mêmes vins lorsqu'ils se trouvent à température un peu élevée (23°) en présence d'air, voisine également de l'odeur que répand la combustion des matières sèches du vin. Cette remarque nous permet de penser que la substance chimique qui constitue ce brûlé bien connu est un dérivé oxydé de la substance qui forme le bouquet des vins blancs en bouteilles.

Au point de vue pratique, on voit tout l'intérêt qu'on aurait à décanter les vins vieux en bouteilles à l'abri de l'air, par exemple en remplissant préalablement la bouteille d'un gaz inerte, le gaz carbonique, ou mieux l'azote, ou encore à l'aide d'un siphon (p. 76).

Bien plus, même en l'absence totale de la plus infime aération, nous allons voir que le bouquet ne se développe pas en présence d'oxydants intermédiaires; il ne s'agit pas, bien entendu, des oxydants intermédiaires forts qui n'existent qu'en présence d'oxygène moléculaire, mais des oxydants intermédiaires faibles qui persistent très longtemps après disparition de l'oxygène dissous.

Nous avons très souvent observé le fait suivant : des vins blancs de Bordeaux pauvres en cuivre (0,5 mg. par litre) sont abandonnés en bouteilles; le bouquet caractéristique se développe toujours parfaitement et est déjà très net au bout de six mois. Dans les mêmes vins additionnés de quelques milligrammes d'ion cuivrique par litre au moment de la mise en bouteilles, le bouquet se développe toujours beaucoup moins, et souvent pas du tout.

Nous avons observé exactement le même fait pour l'odeur caractéristique qui se développe dans ces mêmes vins par une longue exposition au soleil intense; elle n'apparaît qu'en l'absence du cuivre.

Ainsi, les deux réactions chimiques qui conduisent au bouquet normal des vins blancs ou à cette odeur spéciale sont empêchés par la présence de cuivre à dose tant soit peu élevée; ce fait peut s'expliquer de deux manières. Il est possible que ces réactions soient des éthérifications dont le produit serait oxydé par l'ion cuivrique en un dérivé inodore; mais

on peut aussi se demander si elles ne sont pas des réductions qui seraient impossibles en milieu insuffisamment réducteur, en présence d'ion cuivrique par exemple. D'une manière générale, il ne serait pas impossible que des réductions interviennent dans le vieillissement normal des vins en bouteilles

REMARQUE.

Nous avons précisé les conditions qui président aux oxydations et au vieillissement normal des vins en fûts de bois et en bouteilles. Sans doute, la connaissance de ces conditions ne nous fixe pas sur la nature chimique de ces phénomènes. Mais, bien souvent, lorsqu'un phénomène est défini, par exemple le vieillissement des vins ou la madérisation à l'aide des caractères organoleptiques, il suffit au praticien de connaître, à défaut de leur nature intime, les conditions des phénomènes pour pouvoir les réaliser ou les éviter à son gré.

Toutefois, le problème qui consiste à rechercher la nature des transformations chimiques correspondant à telle ou telle condition d'oxydation et ayant pour conséquence telle ou telle modification des vins, le vieillissement ou la madérisation par exemple, est un problème dont l'importance théorique et pratique est évidente. Mais nous sommes très éloigné de sa solution complète et nous le serons certainement longtemps encore, car il ne s'agit de rien moins que de résoudre le problème suivant.

Soit un vin : effectuer son analyse immédiate complète, caractériser les substances qui sont déjà connues par ailleurs, effectuer l'analyse élémentaire de celles qui sont particulières au vin et encore inconnues; autrement dit établir la liste de tous les constituants du vin avec leur formule. Ensuite, ce vin ayant subi telle ou telle modification, une oxydation ou le vieillissement normal par exemple, refaire la même opération et comparer les deux constitutions.

Ce problème est excessivement difficile parce que, parmi les constituants essentiels des vins, beaucoup sont à des concentrations très faibles, et beaucoup, telles les matières tannoïdes, ont une composition très complexe; mais il est inévitable que sa solution, même partielle, permette à l'œnologie d'accomplir de grands progrès.

C'est parce que le colorant est, à tous points de vue, un élément capital des vins rouges que nous nous sommes efforcé au chapitre précédent d'apporter sur lui quelques précisions.

CHAPITRE VII

OXYDATIONS ET RÉDUCTIONS DES SELS MÉTALLIQUES EN EXCÈS. PRÉCIPITATION DU FER PAR OXYDATION

Nous avons vu au chapitre IV le rôle des sels métalliques comme corps intermédiaires de l'oxydation des vins.

Les corps intermédiaires, c'est-à-dire les corps sur lesquels l'oxygène s'est fixé provisoirement avant de se fixer définitivement sur les constituants oxydables, sont, par cette définition même, des corps que l'oxygène moléculaire oxyde et qui, sous leur forme oxydée, sont réduits par les constituants oxydables du vin; en d'autres termes, en présence d'oxygène moléculaire, ils prennent la forme oxydée, au moins partiellement jusqu'à équilibre; en l'absence d'oxygène, ils prennent entièrement la forme réduite, cette seconde réaction étant d'ailleurs beaucoup plus lente que la première. Par conséquent, un vin mis à l'abri de l'air après aération n'est pas encore au repos après disparition complète de l'oxygène dissous : il y a passage progressif des oxydants intermédiaires de leur forme oxydée à leur forme réduite, les oxydants forts étant les premiers réduits (p. 48).

Les sels métalliques présentent dans les vins blancs un exemple relativement facile à suivre par l'analyse de ces oxydations et réductions successives. La constitution même du vin tend toujours à les ramener et à les maintenir dans l'état le moins oxydé : sels ferreux et sels cuivreux; mais les aérations que subit le vin tendent au contraire à les ramener dans l'état le plus oxydé : sels ferriques et sels cuivriques.

Ces oscillations des sels métalliques d'une valence à l'autre n'ont pas seulement cet intérêt d'expliquer leur fonction de corps intermédiaires et leur effet catalytique dans l'oxydation; elles ont un autre intérêt théorique et pratique de premier ordre : les états du fer et du cuivre à un moment donné, états qui dépendent de l'importance relative de ces deux tendances opposées, interviennent dans une large mesure pour fixer la limpidité du vin à ce moment et tout particulièrement dans le cas des vins blancs que, dans ces derniers chapitres, nous envisagerons exclusivement.

En effet, les sels ferreux et les sels cuivriques ne forment pas dans le vin de combinaisons insolubles et, par conséquent, n'altèrent pas la lim-

pidité; au contraire, les sels ferriques et les sels cuivreux forment, si leur teneur atteint un certain chiffre, des combinaisons insolubles qui troublent le vin et se rassemblent en dépôt.

D'un côté, le mécanisme de ces phénomènes, dans lesquels interviennent non seulement les équilibres des réactions d'oxydations et de réductions mais encore les équilibres physiques des précipitations et les propriétés des colloïdes, ont un grand intérêt théorique. D'un autre côté, ces phénomènes prennent par leur influence sur la limpidité une importance pratique considérable, car une bouteille de vin blanc ayant du dépôt ou trouble, laissant voir sans netteté les objets placés derrière elle, dispose mal le consommateur, à tel point que, très souvent, les vins sont invendables quoique leurs qualités ne soient pas altérées.

Nous allons d'abord envisager les mécanismes de ces précipitations, qu'on désigne généralement sous le nom de casses, d'une manière très schématique et en tirer quelques conclusions pratiques. Ensuite, après avoir consacré un paragraphe à l'origine des métaux contenus dans les vins, nous reprendrons ces mécanismes de précipitations beaucoup plus en détail, et séparément pour la précipitation du fer (ce chapitre) et la précipitation du cuivre (chap. VIII).

§ 1. — SCHÉMA DES MÉCANISMES DES PRÉCIPITATIONS DES SELS MÉTALLIQUES EN EXCÈS PAR OXYDATION OU RÉDUCTION

D'une manière très schématique, la combinaison insoluble du fer, qui exige pour apparaître que le vin renferme au moins 15 à 30 milligrammes de fer par litre, contient essentiellement du phosphate ferrique : casse phosphato-ferrique ou casse blanche, connue depuis longtemps et relativement facile à éviter. (Nous n'avons effectué aucune étude sur les autres variétés de casse ferrique qui se manifestent, d'ailleurs, moins fréquemment, et même jamais dans les vins contenant de l'acide sulfureux libre.)

La combinaison insoluble du cuivre, qui exige pour apparaître que le vin renferme au moins 0,5 à 0,6 mg. par litre de cuivre, contient essentiellement du sulfure de cuivre résultant de la réduction de l'acide sulfureux par les sels cuivreux. Nous appellerons cette précipitation casse cuivreuse; très redoutée dans certaines régions de vins fins conservés en bouteilles, elle est longtemps demeurée inexpliquée, et nous croyons en avoir précisé le mécanisme, déjà en partie élucidé par différents auteurs (p. 104).

Les combinaisons insolubles redeviennent solubles par l'action inverse de celle qui les a produites. Le phosphate ferrique insoluble, formé à l'air, se transforme progressivement à l'abri de l'air en phosphate ferreux soluble; le sulfure de cuivre insoluble, formé à l'abri de l'air, se transforme sous l'action de l'air en sulfate de cuivre soluble. Dans les deux cas, le vin redevient parfaitement limpide.

En somme, la casse ferrique apparaît à l'air et disparaît à l'abri de l'air; la casse cuivreuse apparaît à l'abri de l'air et disparaît à l'air.

La lumière solaire accélère les mécanismes de réduction : formation du sulfure de cuivre et disparition du phosphate ferrique. On sait, d'ailleurs, par les expériences de Pasteur (p. 41), que la consommation de l'oxygène

par un vin exposé à l'air est beaucoup plus rapide à la lumière; il n'est donc pas étonnant qu'en l'absence d'air la lumière accélère la réduction des sels métalliques, sels cuivriques ou phosphate ferrique.

Le froid favorise, en général, la casse ferrique, à tel point que certains vins, très cassants à 15°, sont incapables de casser à 22°; la chaleur favorise la casse cuivreuse, à tel point qu'elle est immédiate aux températures élevées et favorise aussi la disparition du phosphate ferrique.

L'expérience et l'analyse montrent aisément ces différents points, cette opposition entre les deux phénomènes.

De plus, nous avons vu que la réduction des sels ferriques est beaucoup plus aisée que la réduction des sels cuivriques (p. 48); en conséquence, lorsque les conditions ne sont ni trop oxydantes ni trop réductrices, le fer est à l'état ferreux, le cuivre à l'état cuivrique, tous deux stables.

CONSÉQUENCES PRATIQUES.

Ces lois, qui ne jouent évidemment pas dans les vins ne contenant ni excès de fer, ni excès de cuivre, permettent de comprendre certaines variations de limpidité des vins blancs, phénomènes d'observation courante et qui surprennent au premier abord. Par exemple, on observe très fréquemment qu'un vin blanc qui a cassé après une filtration en présence d'oxygène dissous, se clarifie spontanément au bout de quelques jours. Le cas de la mise en bouteilles d'un vin, limpide en fût et contenant à la fois un excès de fer et un excès de cuivre, est à cet égard très frappant : après quelques jours, il se trouble, l'aération de la mise en bouteilles provoquant la casse ferrique; après quelques semaines, il se clarifie grâce à la disparition de l'oxygène dissous; après quelques mois, il se trouble de nouveau par casse cuivreuse; en ouvrant la bouteille il redevient limpide après quelques heures et trouble après quelques jours. C'est une expérience bien facile à réaliser.

Ces lois permettent également de comprendre pourquoi le fût de bois, par l'aération très faible et très lente qu'il permet, en créant une surface de contact vin-air, constitue le logement idéal pour maintenir la limpidité des vins blancs qui ont souvent un excès de fer ou de cuivre. Il réalise en effet des conditions ni trop oxydantes ni trop réductrices : cette faible aération est insuffisante pour maintenir le fer à l'état ferrique, forme instable du fer, et suffisante pour maintenir le cuivre à l'état cuivrique, forme stable du cuivre; d'où dans un vin qui n'a pas subi d'aération, par un soutirage par exemple, la casse ferrique et la casse cuivreuse sont généralement impossibles en fûts, à moins que les conditions de température ou d'aération par la surface libre n'y prêtent exagérément.

Il faut observer que, dans un vin donné et dans des conditions données, ces accidents sont déterminés non seulement par sa teneur en fer ou en cuivre, mais encore par sa constitution physique, chimique et biologique, constitution qui dépend de la nature du vin et des traitements subis; de telle sorte que certains vins très riches en fer ou en cuivre sont beaucoup moins cassants que d'autres moins riches.

Il faut encore observer que, dans la pratique, ces accidents sont déterminés non seulement par une teneur élevée en sels métalliques, mais surtout par les conditions qui sont imposées au vin : température, lumière, aération, durée du repos à l'abri de l'air, temps de garde.

§ II. — ORIGINE DES SELS MÉTALLIQUES CONTENUS DANS LE VIN

L'origine du fer et du cuivre, dont la présence dans le vin à dose minime est absolument générale et dont nous avons constamment rencontré l'influence capitale, réside dans la vendange et dans le matériel métallique des chais. Les teneurs normales sont toujours beaucoup trop faibles pour avoir une influence quelconque sur la saveur.

Au point de vue du fer, les études effectuées, notamment celles de Hughes [24], ont montré que le jus de raisin apporte toujours 5 à 10 milligrammes de fer par litre, jamais davantage, et que les contacts du vin avec le fer ou le ciment sont seuls responsables des doses plus élevées. En somme, la vendange apporte naturellement les doses de fer nécessaires à la réalisation des processus normaux d'oxydation; les doses nuisibles sont apportées accidentellement.

Par conséquent, la casse ferrique peut toujours être évitée, puisque le matériel en fer peut toujours être supprimé ou efficacement protégé et que les cuves en ciment peuvent toujours être affranchies, c'est-à-dire rendues inattaquables par le vin. M. Ventre [50] recommande, en outre, d'éviter toute addition d'acide phosphorique au vin.

Il n'en est pas de même de la casse cuivreuse, car, en dehors de tout enrichissement en cuivre par le matériel, les traitements cupriques de la vigne donnent des moûts qui en sont parfois très chargés. Gayon [18] a montré que la fermentation élimine sous forme de sulfure la presque totalité du cuivre; mais depuis qu'on effectue des traitements tardifs, il en reste souvent des doses appréciables de l'ordre du milligramme par litre.

D'autre part, si la fermentation est incomplète, des quantités importantes de cuivre restent en solution; c'est ainsi que les moûts mutés à l'acide sulfureux, utilisés parfois pour l'édulcoration des vins blancs, sont excessivement riches en cuivre (une dose de 25 milligrammes par litre n'est pas rare) et donnent, de ce fait, des produits de très mauvaise tenue.

Toutefois, des expériences nous ont montré qu'une addition d'acide sulfureux au cours de la fermentation a pour effet, contrairement à ce que l'on pourrait prévoir, d'éliminer une quantité importante du cuivre restant en solution au moment de l'addition. Voici une expérience : un moût contenant à l'origine 53 milligrammes de cuivre par litre n'en contient plus, après six jours de fermentation (le sucre étant passé de 204 grammes par litre à 111), que 12 milligrammes; à ce moment, un échantillon est muté à l'alcool et conserve la même teneur en cuivre; un autre est muté à l'acide sulfureux : il ne contient plus que 4 milligrammes au bout de quelques jours. Après quatorze jours de fermentation, le sucre étant passé à 8 grammes par litre, la teneur en cuivre n'est plus que de 2,5 milligrammes par litre; par un mutage à l'acide sulfureux, elle tombe à 0,3.

En outre, nous avons précisé [45] les doses que les matériels en cuivre utilisés dans les chais, notamment les canalisations, qui sont particulièrement à redouter à cause de leur grande surface et des conditions de leur utilisation, introduisent dans les vins blancs contenant de l'acide sulfureux libre. Les résultats de cette étude sont les suivants.

Dans un vin privé d'oxygène, le cuivre est pratiquement inattaqué, parce qu'il se recouvre d'une couche protectrice de sulfure de cuivre, fait déjà signalé par Grelot [23].

Par contre, une lame de cuivre cède à un vin saturé d'oxygène, 20 à 30 milligrammes par décimètre carré en sept jours. De ces résultats on pourrait déduire par le calcul que le simple passage du vin, même saturé d'oxygène, dans une canalisation très longue, ne provoque qu'un enrichissement pratiquement nul en cuivre.

Mais en réalité les conditions d'utilisation d'une canalisation sont réalisées par une surface de cuivre alternativement plongée dans le vin et exposée à l'air; et l'expérience montre que dans ces conditions la lame de cuivre cède au vin des quantités de métal beaucoup plus importantes parce que son attaque est excessivement rapide au moment où, imbibée de vin, elle est exposée à l'air; elle se recouvre très vite d'une couche de plus en plus abondante de sels de cuivre, d'abord en solution, puis secs, qui se dissolvent dans les premières fractions de vin arrivant à son contact.

D'où résultent deux faits importants :

1° L'usage d'une canalisation de cuivre a pour effet de créer des différences entre les fractions d'un même lot de vin, les premières qui la traversent étant plus riches en cuivre. Le fait ressort avec une grande netteté de l'expérience suivante : 135 hectolitres de vin logé dans une cuve ont été transvasés en 60 fûts de 225 litres, par l'intermédiaire d'une canalisation de 25 mètres de long et 50 millimètres de diamètre (surface intérieure : 4 mètres carrés) inutilisée depuis quinze jours et parcourue à la vitesse de 75 hectolitres à l'heure. Des dosages de cuivre effectués par la méthode Débordès [7] ont donné :

Teneur en cuivre d'un échantillon prélevé :

dans la cuve	1,1 mg. par litre
dans le premier fût	10,1 mg. par litre
dans le troisième fût	2,2 mg. par litre
dans le cinquième fût	1,7 mg. par litre
dans le dixième fût	1,4 mg. par litre
dans le soixantième fût	1,3 mg. par litre

(Notons que le vin prélevé dans le premier fût présentait une saveur métallique désagréable.)

De là résulte que les premiers fûts remplis sont infiniment plus susceptibles de casse cuivreuse, et même de casse ferrique (p. 96). Cette inégalité de tenue est, dans la pratique, un fait d'observation courante et qui surprend beaucoup au premier abord.

2° Même si on prend la précaution de renvoyer dans la masse les premières fractions de vin, afin que le cuivre cédé par la canalisation soit réparti sur l'ensemble du vin, l'enrichissement en cuivre de cet ensemble est notable. Dans une expérience analogue à la précédente, il a été de 0,5 milligramme par litre, dose suffisante pour provoquer la casse cuivreuse dans un vin qui en était incapable avant son passage dans la tuyauterie.

Ainsi l'usage d'une canalisation en cuivre ayant plus de quelques mètres de long doit être largement prise en considération au point de vue qui nous occupe, de l'enrichissement en cuivre et de ses conséquences. La protection ou l'élimination du matériel en cuivre constitue un très gros progrès, parce qu'elles diminuent dans une très large mesure la fréquence des casses. Sa protection par étamage est, dans les vins blancs sulfités, assez illusoire, la couche d'étain étant rapidement détruite. L'expérience nous a montré que les tuyaux de grès (grès pour industrie chimique) offrent pour la manutention des vins blancs toute sécurité et sont en même temps très économiques.

On peut admettre que l'usage de petites pièces en cuivre ou en bronze, telles que robinetterie, raccords, pompes, est, en général, dénué d'inconvénient, surtout si on prend la précaution de les laver avant emploi.

L'essai d'un pasteurisateur ordinaire en cuivre sur des vins blancs sulfités a eu pour conséquence un enrichissement en cuivre de 30 milligrammes par litre dans les premiers fûts, et qui est resté notable pendant tout le cours de l'opération : les vins chauffés se sont troublés en quelques jours, même à l'obscurité.

§ III. — PRÉCIPITATION DU FER PAR OXYDATION CASSE PHOSPHATO-FERRIQUE

Nous avons décrit les phénomènes de casse seulement dans leur ensemble; ils sont en réalité très complexes. Le mécanisme de la casse blanche a été élucidé par plusieurs auteurs : Bouffard [3] a montré le rôle du fer, Laborde [28 et 31] celui de l'acide phosphorique; MM. Moreau et Vinet [36] celui de l'acide tartrique, M. Ventre [50], celui de l'acidité réelle; M. Fonzés-Diacon [16], MM. Fabre et Brémont [14] ont également contribué à les préciser. Une conclusion unanime de ces auteurs est que la teneur en fer n'est pas le seul facteur déterminant de ces accidents.

Nous allons essayer dans ce paragraphe de préciser certains facteurs de la casse blanche des vins blancs qui n'ont pas encore été signalés et dont l'importance théorique et pratique nous paraît essentielle.

Nous avons indiqué au chapitre IV les méthodes de dosage colorimétrique par le ferrocyanure de potassium de l'ion ferrique et du fer total. Rappelons qu'en ajoutant du ferrocyanure à 10 cc. de vin, une comparaison colorimétrique immédiate avec une échelle étalon donne la teneur en ion ferrique, soit Fe^{+++} , et que, en ajoutant en plus de l'eau oxygénée, la comparaison donne la teneur en ions ferreux et ferrique, soit $\text{Fe}^{++} + \text{Fe}^{+++}$.

Par différence, on a la teneur en Fe^{++} , que l'on trouve toujours égale à celle obtenue par colorimétrie avec le ferricyanure, comme l'a indiqué M. Malvezin [34]; il est commode de préparer les étalons avec des liqueurs ferriques de titre connu (p. 51), que l'on réduit par quelques gouttes d'hydrosulfite avant l'addition de ferricyanure.

Il faut bien voir que ces dosages, dont l'exactitude parfaite est démontrée par des additions connues de Fe^{+++} ou Fe^{++} , qu'on retrouve exactement, saisissent le vin tel qu'il est, sans lui faire subir aucune modi-

fication et, par conséquent, donne les teneurs en Fe^{+++} et Fe^{++} , réellement présentes dans le vin.

a) Équilibre entre les ions ferreux et les ions ferriques.

Nous avons suivi (V. tableau p. 52), pour des teneurs différentes en fer, la teneur en ion ferrique correspondant à une intensité d'aération déterminée. Nous avons vu que la majeure partie du fer est à l'état d'ion ferreux, même si le vin est exposé à l'air depuis longtemps, et qu'il y a presque toujours une petite quantité de fer à l'état d'ion ferrique si le vin n'a pas subi un repos suffisant à l'abri de l'air.

Dès qu'un vin contient de l'oxygène, celui-ci se fixe rapidement sur l'ion ferreux pour donner une quantité équivalente d'ion ferrique, véritable oxydant intermédiaire, qui oxyde à son tour les substances oxydables du vin. La teneur en ion ferrique augmente rapidement dans les premiers moments, plus lentement ensuite, jusqu'à une certaine teneur limite atteinte en quelques heures, au moment où il y a équilibre entre l'oxydation de l'ion ferreux par l'oxygène moléculaire et sa réduction par les substances oxydables.

Il est clair qu'un vin est cassant si cette teneur limite en ion ferrique est suffisamment élevée pour que la dose correspondante du complexe à base de phosphate ferrique puisse précipiter dans le milieu physico-chimique particulier que constitue ce vin. Cette teneur limite, nécessaire à la précipitation, dépend essentiellement de l'acidité; elle est habituellement de 5 à 6 milligrammes par litre, mais peut descendre jusqu'à 2 milligrammes dans des vins très peu acides.

Dans ce cas des vins cassants cette teneur en ion ferrique décroît brusquement un peu avant que le vin ne commence à troubler (dans cette période, le phosphate ferrique, déjà formé, resterait en solution colloïdale limpide); la teneur en ion ferrique subit ensuite des variations si l'aération continue. A mesure que l'ion ferrique précipite, il se reforme au détriment de l'oxygène dissous, dont la consommation est de ce fait plus rapide que dans un vin normal, comme le montre la technique hydrosulfite. En même temps, le fer total restant en solution décroît progressivement pendant que l'intensité du trouble augmente.

En somme, il existe entre Fe^{++} et Fe^{+++} un équilibre et tout ce qui tendra à déplacer cet équilibre vers de plus hautes teneurs en Fe^{+++} favorisera la casse et inversement.

b) Influence de la teneur en fer.

Nous appellerons puissance de casse d'un vin cassant l'intensité de son trouble, définie par comparaison avec une échelle convenue de vins troubles, au bout d'un temps donné et pour une aération donnée, en maintenant par exemple le vin, préalablement saturé dans l'air, dans une bouteille ouverte et demi-pleine. L'échelle de troubles peut être préparée par addition à un vin parfaitement limpide de quantités croissantes et définies d'une solution alcoolique de résine mastic, qui donne dans le vin un trouble colloïdal très stable.

Ces comparaisons de troubles, faites par transparence sur fond noir ou,

dans le cas de troubles légers, par diffraction, ont été constamment utilisées dans l'étude des casses ferrique et cuivreuse.

La teneur en fer n'est pas le seul facteur agissant sur la puissance de casse, puisqu'on rencontre des vins cassants avec 10 milligrammes et des vins non cassants avec 40 milligrammes de fer par litre. Mais elle est un des principaux : les différents vins ont en général une teneur limite en ion ferrique d'autant plus élevée et ont d'autant plus tendance à casser qu'ils contiennent plus de fer.

En tout cas, dans un vin donné, la teneur limite en ion ferrique et la puissance de casse sont directement liées à sa teneur en fer; et on peut toujours rendre cassant un vin qui ne l'est pas en ajoutant une quantité suffisante de fer, sous forme de sulfate ferreux par exemple.

Cependant, nous avons observé certains vins qu'il est très difficile de rendre cassants par addition de fer, et nous avons pu constater que ce fait est lié à une modification de la forme chimique du fer, dont l'étude fait l'objet des paragraphes suivants. (Si on se reporte aux chapitres précédents, dans lesquels nous avons sans cesse rencontré le rôle capital du fer dans les oxydations, on peut penser que les résultats que nous allons exposer dépassent le cadre de la casse ferrique).

c) Influence de la forme chimique du fer sur la casse ferrique.

En laissant à l'air un tel vin, après l'avoir additionné de sulfate ferreux, et en effectuant par la méthode au ferrocyanure des dosages successifs de fer total, on retrouve d'abord tout le fer ajouté; puis la dose diminue progressivement et se fixe, au bout de quelques jours, à la dose primitive ou à une dose un peu plus élevée, sans qu'il y ait la moindre précipitation.

Au contraire, la méthode courante de dosage du fer (méthode Mathieu), qui comporte une évaporation et une calcination préalable du vin et qui utilise la coloration donnée par le sulfocyanure de potassium, donne des chiffres très constants.

Voici un exemple typique de ce phénomène (les chiffres sont des milligrammes de fer par litre).

	MÉTHODE AU							
	FERROCYANURE.				SULFOCYANURE.			
	Au bout de				Au bout de			
	0 heure	5 heures	1 jour	4 jours	0 heure	5 heures	1 jour	4 jours
Vin témoin	4	4	4	4	11	11	11	11
Le même + 28 millig. par litre de fer et exposé à l'air.	32	24	14	4	39	39	39	39

Si le vin n'est pas exposé à l'air, on trouve toujours par le ferrocyanure 32 milligrammes par litre, à moins d'avoir ajouté le fer à l'état ferrique.

Ce vin a donc la propriété remarquable de transformer l'ion ferrique et non l'ion ferreux (puisqu'on n'observe pas de diminution à l'abri de

l'air) en un composé particulier, en un ion complexe ou en un composé non dissocié, que nous désignerons par « fer complexe », dont les propriétés sont complètement différentes : il n'agit plus sur le ferrocyanure, il ne donne plus avec l'acide phosphorique de combinaison insoluble; mais la calcination, ou simplement l'addition d'acide chlorhydrique, comme nous le verrons un peu plus loin (p. 94), le fait repasser à l'état d'ion ferrique sensible au sulfocyanure.

De là résulte le désaccord entre les deux méthodes, la première ne dosant que la somme ion ferreux + ion ferrique; la seconde dosant, en outre, le fer complexe.

On voit en outre sur le tableau ci-dessus que, même sans addition de fer, une fraction du fer est déjà sous forme complexe, parce que le vin avait été aéré avant la mise en expérience.

Si bien que lorsque ce vin est exposé à l'air avec une addition importante d'ion ferreux qui rendrait cassant n'importe quel autre vin, celui-ci demeure limpide grâce à cette transformation de l'ion ferrique en fer complexe qui maintient la teneur en ion ferrique suffisamment basse pour ne pas lui permettre de précipiter. Dans ce vin une addition artificielle de fer, provoquée par exemple par le matériel, demeure en quelque sorte masquée et incapable de le rendre cassant.

En remettant le vin à l'abri de l'air, la teneur en ion fer dosée par le ferrocyanure tend à redevenir égale à la teneur en fer total dosée par le sulfocyanure, c'est-à-dire que le fer complexe se transforme en ion fer. Par exemple, le vin précédent, après un repos suffisant à l'abri de l'air, a donné, aussi bien par le ferrocyanure que par le sulfocyanure, 41 milligrammes par litre pour le vin témoin et 39 milligrammes pour le vin additionné de fer.

Cette transformation est beaucoup moins rapide en l'absence d'acide sulfureux : par exemple, dans une expérience il a fallu, en l'absence d'acide sulfureux libre, un mois pour transformer la moitié du fer complexe; au contraire, en présence d'acide sulfureux libre, il avait complètement disparu en six jours.

En résumé, dans un vin donné, le facteur essentiel de la casse blanche est la teneur en Fe^{+++} , qui est elle-même commandée par la teneur en $\text{Fe}^{++} + \text{Fe}^{+++}$. La propriété que nous venons de rencontrer, ayant pour effet de diminuer pour une teneur en fer total donnée la teneur en $\text{Fe}^{++} + \text{Fe}^{+++}$, diminue la puissance de casse.

En somme, Fe^{+++} est le terme intermédiaire de deux réactions d'équilibre; la transformation de Fe^{++} en Fe^{+++} et la transformation de Fe^{+++} en fer complexe, que nous désignerons par Fe^c ; ces deux réactions sont des réactions d'oxydation, et nous verrons que les facteurs qui agissent sur la première agissent dans le même sens sur la seconde et possèdent par conséquent sur la puissance de casse une double influence opposée; tels sont les facteurs : intensité de l'aération, teneur en cuivre, teneur en acide sulfureux, présence d'acide tartrique, désacidification.

Ajoutons une remarque : le fer complexe ne précipite pas immédiatement par addition de ferrocyanure; mais il précipite à la longue parce qu'il se transforme en Fe^{+++} à mesure que celui-ci précipite, rétablissant l'équilibre rompu par cette précipitation.

d) Dosage du fer complexe.

Puisque la méthode au ferrocyanure donne $\text{Fe}^{++} + \text{Fe}^{+++}$, tandis que la méthode au sulfocyanure donne $\text{Fe}^{++} + \text{Fe}^{+++} + \text{Fe}^c$, nous obtenons par différence Fe^c . Par exemple, dans l'expérience de la page 92, la teneur en Fe^c dans le vin additionné de fer est de 7 milligrammes au début, de 13 milligrammes au bout de cinq heures, de 23 milligrammes au bout d'un jour et de 33 milligrammes au bout de quatre jours.

On peut simplifier ce dosage de la manière suivante :

Tout d'abord, au lieu de calciner le vin et de reprendre le résidu par l'acide chlorhydrique et le sulfocyanure, on peut ajouter directement l'acide chlorhydrique et le sulfocyanure au vin; l'expérience montre que, dans ces conditions, le fer complexe est détruit et passe à l'état d'ion fer aussi bien que par calcination. On opère le dosage de la manière suivante : dans un tube à essai, à 10 cc. de vin blanc on ajoute 1 cc. d'acide chlorhydrique, 1 cc. de sulfocyanure à 10 p. 100 et 3 gouttes d'eau oxygénée; on compare immédiatement la coloration rouge obtenue avec celles données par des témoins contenant 3, 6, 9, 12, 15, 18 milligrammes de fer et colorés dans les mêmes conditions.

Les chiffres obtenus de cette manière sont identiques à ceux que donne la méthode Mathieu. Dans le cas des vins ne contenant pas de fer complexe, ils sont identiques également à ceux obtenus par la méthode au ferrocyanure, sauf dans les vins riches en fer qui donnent toujours par le sulfocyanure des résultats trop faibles et d'autant plus que la teneur est plus élevée. (La coloration rouge donnée par le sulfocyanure résulte d'une réaction limitée.)

Mais on peut éviter l'erreur imputable au dosage par le sulfocyanure, tout en simplifiant encore la méthode; en effet, par addition d'acide chlorhydrique, le fer complexe passe à l'état de Fe^{+++} , de telle sorte qu'en effectuant le dosage que nous venons de décrire, mais sans addition d'eau oxygénée, on obtient $\text{Fe}^{+++} + \text{Fe}^c$, qui est toujours assez faible pour que l'erreur dont nous venons de parler soit nulle. Par différence entre $\text{Fe}^{+++} + \text{Fe}^c$ et Fe^{+++} , donné par le ferrocyanure, on obtient très rapidement Fe^c ; on trouve des résultats absolument identiques à ceux obtenus par les procédés ci-dessus.

En résumé, on a dans les vins blancs d'une manière très rapide et très précise :

Fe^{+++} = chiffre donné par le ferro. sans H_2O_2 ;

Fe^{++} = chiffre donné par le ferro avec H_2O_2 — chiffre donné par le ferro sans H_2O_2 ;

Fe^c = chiffre donné par le sulfo sans H_2O_2 — chiffre donné par le ferro sans H_2O_2 .

La méthode de dosage du fer complexe étant fixée, nous allons l'utiliser dans différents cas.

e) Conditions de formation du fer complexe.

1° Dans tous les vins, après un repos suffisant à l'abri de l'air, on ne trouve aucune trace de fer complexe pas plus que d'ion ferrique; on a : $\text{Fe}^{+++} = \text{Fe}^c = 0$.

2° Dans tous les vins blancs, avec ou sans acide sulfureux libre, il se développe par aération de petites quantités de fer complexe. Par exemple, un vin contient en milligrammes par litre :

	Teneur en	
	Fe ⁺⁺⁺	Fe ^c
Au bout de quelques instants.....	0,5	0
» 1 heure.....	1,0	1,0
» 10 heures.....	1,5	2,5
» 18 heures.....	2,5	4,0
» 2 jours.....	2,5	5,5
» 40 jours.....	2,5	5,5

Sur 12 vins pris au hasard, la teneur en Fe^c au bout de deux jours était de :

- 1 milligramme par litre dans 1 vin;
- 2 milligrammes par litre dans 2 vins;
- 3 milligrammes par litre dans 6 vins;
- 4 milligrammes par litre dans 2 vins;
- 5 milligrammes par litre de vin dans 1 vin.

La teneur la plus fréquente est donc 3 milligrammes par litre.

Cette formation de fer complexe est très atténuée si le vin a été pasteurisé.

Si, au lieu de l'exposer à l'air, on ajoute à un vin quelconque de l'ion ferrique, le vin casse, mais une fraction importante d'ion ferrique passe à l'état de fer complexe.

3° Dans certains vins particuliers que nous avons signalés comme étant rebelles à la casse ferrique, même pour de hautes doses de fer, la formation de fer complexe est considérable, tel le vin relatif au tableau de la page

D'autres vins possèdent cette propriété d'une manière moins accusée ou plus lente; elle est d'autant plus importante qu'on ajoute plus de fer; elle est atténuée par une augmentation de l'acidité (précisément, pour doser Fe^c on le détruit par une addition d'acide chlorhydrique (p. 94). Enfin elle n'est pas modifiée par la lumière solaire, mais est plus accusée à la chaleur; par exemple, dans le vin du tableau de la page 92, il ne reste au bout de cinq heures à 30° que 18 milligrammes de Fe⁺⁺ + Fe⁺⁺⁺ au lieu de 24.

Pour fixer les idées, nous pouvons estimer à 5 à 10 p. 100 environ le nombre de vins de la Gironde qui possèdent naturellement cette propriété; elle se présente d'ailleurs aussi bien dans les vins qui ne contiennent pas d'acide sulfureux libre, tels les vins blancs de Bourgogne.

4° On peut réaliser dans tous les vins blancs une formation de fer complexe aussi considérable que dans les vins précédents, et même davantage, par désacidification partielle. Voici une expérience :

Dans des vins cassants contenant 20 à 30 milligrammes de fer par litre (entièrement à l'état ferreux, les vins n'ayant pas été aérés depuis longtemps), on ajoute à deux échantillons de 100 cc. d'un même vin :

- a) 1 cc. de soude normale qui abaisse l'acidité totale (potentielle + réelle) de 0,5 g. par litre, et l'acidité réelle de 0,3 unité de pH en moyenne.

b) 3 cc. de soude normale qui abaisse l'acidité totale de 1,5 g. par litre, et l'acidité réelle de 0,6 unité de pH en moyenne.

Au bout de quatre jours, on a les chiffres moyens suivants :

	Fe ^o	Fe ⁺⁺ + Fe ⁺⁺⁺	PUISSANCE DE CASSE :
Témoin.....	2	24	cassant.
+ 0,1 soude N...	6	20	tantôt plus, tantôt moins cassant que le témoin.
+ 0,3 soude N...	18	8	non cassant.

f) Influence de la teneur en cuivre sur la casse ferrique.

Un autre facteur très important, et qui n'a pas encore été signalé, de la puissance de casse, est la teneur en cuivre du vin. Une addition de 1 milligramme de cuivre par litre à un vin cassant suffit pour le rendre beaucoup plus cassant : par exemple, la même intensité de trouble est obtenue en trois jours au lieu de huit. Certains vins qui, dans les conditions de la pratique, ne cassent pas deviennent cassants s'ils subissent un enrichissement accidentel en cuivre, et cette influence augmente avec la teneur en cuivre.

On observe souvent en même temps que la teneur limite en ion ferrique est accrue : nous avons signalé ce fait au chapitre IV (p. 56), lorsque nous avons montré que le cuivre augmente le pouvoir catalytique du fer, indépendamment de son pouvoir catalytique propre, en augmentant la teneur limite en ion ferrique. Il est possible, en outre, que le cuivre facilite la floculation du phosphate ferrique qui posséderait d'abord la forme colloïdale (p. 91).

L'expérience suivante, comportant l'élimination de 18 milligrammes de fer par litre, suivie d'additions déterminées de fer et de cuivre, dans laquelle tous les chiffres sont des milligrammes par litre, est caractéristique. (Nous tenons à faire observer que si l'addition de ferrocyanure de potassium à un vin constitue un procédé de recherche expérimentale très commode, elle ne saurait être recommandée dans la pratique.)

	TENEUR EN		TENEUR LIMITE EN ION ferrique	PUISSANCE DE CASSE :
	fer	cuivre		
Vin témoin.....	22	1,6	4	non cassant.
Le même après une addition de ferrocyanure de potassium et clarification :				
+ 0	4	traces	0,5	non cassant.
+ 18 Fe	22	traces	1	non cassant.
+ 18 Fe + 1,6 Cu	22	1,6	4	non cassant.
+ 50 Fe	54	traces	2,5	non cassant.
+ 50 Fe + 1,6 Cu	54	1,6	6	cassant.
+ 18 Fe + 10 Cu	22	10	7	cassant.

Cette expérience montre d'une manière remarquable le rôle du cuivre dans la casse ferrique des vins blancs; en particulier le vin contenant 50 milligrammes par litre de fer et 0 de cuivre n'est pas cassant, tandis que le même vin contenant 18 milligrammes par litre de fer et 10 milligrammes de cuivre est très cassant.

On voit à quel point la teneur en cuivre doit être prise en considération dans la pratique; on rencontre souvent deux fractions d'un même vin, deux cuvées par exemple, absolument identiques à tous points de vue et dont l'une seulement est cassante; cette différence tient souvent à ce que, n'ayant pas traversé dans les mêmes conditions les canalisations de cuivre, elles ont subi des enrichissements en cuivre différents.

Mais si le cuivre augmente la puissance de casse, il possède aussi la propriété, opposée par ses conséquences, d'accroître dans les vins qui présentent déjà ce phénomène la vitesse de transformation à l'air de l'ion ferrique en fer complexe non précipitable par l'acide phosphorique, c'est-à-dire non cassable.

Par exemple, un vin ayant cette propriété, conservé à l'abri de l'air et contenant 40 milligrammes de fer par litre, est exposé à l'air; le tableau suivant donne au bout de temps variable les teneurs en Fe^e et en $\text{Fe}^{++} + \text{Fe}^{+++}$, en milligrammes par litre.

	Au bout de 1 jour		Au bout de 2 jours		Au bout de 4 jours	
	Fe^e	$\text{Fe}^{++} + \text{Fe}^{+++}$	Fe^e	$\text{Fe}^{++} + \text{Fe}^{+++}$	Fe^e	$\text{Fe}^{++} + \text{Fe}^{+++}$
Sans addition de cuivre...	13	27	22	18	29	11
Avec addition de 5 Cu....	28	12	32	8	36	4

Une addition de 1 milligramme par litre de cuivre augmente déjà sensiblement le phénomène.

Voici une autre expérience :

	Teneur en fer complexe en milligrammes par litre	
	Au bout de 2 jours.	Au bout de 10 jours.
Témoin ($\text{Fe} = 32$ milligr. par litre; $\text{Cu} = 2,1$ milligr. par litre).....	22	28
Le même après élimination des métaux par le ferrocyanure et addition de 32 Fe	2	10
Le même après élimination des métaux par le ferrocyanure et addition de 32 $\text{Fe} + 1 \text{ Cu}$	12	26

De telle sorte qu'il existe (l'expérience le vérifie) des vins pour lesquels l'enrichissement en cuivre n'augmente pas la puissance de casse, parce que ce cuivre entraîne au moment de l'exposition à l'air une diminution plus rapide de la teneur en fer cassable ($\text{Fe}^{++} + \text{Fe}^{+++}$).

g) Influence de l'acide sulfureux sur la casse ferrique.

En général, l'acide sulfureux, à partir de 150 à 200 milligrammes par litre, diminue l'intensité de la casse et peut, parfois, l'empêcher.

Cette action ne semble pas être toujours liée à une diminution de la teneur en ion ferrique qui serait détruit en partie au fur et à mesure de sa formation; elle résulte plutôt de ce qu'il empêche la précipitation du phosphate ferrique en augmentant l'acidité réelle (une addition de 1 gramme par litre diminue le pH de 0,13 en moyenne), ou par une action analogue à celle de l'acide citrique; en tout cas, cette action de l'acide sulfureux n'est nullement une conséquence d'une sorte d'effet antioxygène qui empêcherait l'oxygène de se fixer sur le fer, puisque nous avons vu (p. 35), que, bien au contraire, l'oxydation de l'acide sulfureux se fait par l'intermédiaire du fer.

Mais l'acide sulfureux possède aussi la propriété, opposée par ses conséquences, de ralentir la transformation de l'ion ferrique en fer complexe dans les vins qui présentent ce phénomène, et même de l'enrayer complètement pour des doses suffisantes, de l'ordre de 500 milligrammes par litre. De plus, cette propriété de l'acide sulfureux se manifeste d'autant plus que le vin contient plus de cuivre.

Ces faits résultent de l'expérience suivante : le tableau indique, en milligrammes par litre, au bout de vingt heures, les teneurs en Fe^{+++} , en $\text{Fe}^{++} + \text{Fe}^{+++}$, et en Fe^e , dans un même vin exposé à l'air et ayant reçu les additions indiquées en milligrammes par litre; il s'agit d'un vin contenant 22 milligrammes de fer total, 75 milligrammes d'acide sulfureux libre, et ayant une acidité très faible : 2,6 gr. par litre en acide sulfurique; le tableau indique en même temps la puissance de casse, définie par un chiffre croissant avec l'intensité du trouble.

	Fe ⁺⁺⁺	Fe ⁺⁺ + Fe ⁺⁺⁺	Fe ^e	PUISSANCE DE CASSE :	
				Au bout de	
				2 jours	5 jours
Au bout de 20 heures					
Témoin.....	2,0	13	9	»	3
Le même vin + 150 SO ²	2,5	14	8	»	3
— + 1.000 SO ²	2,3	20	2	»	0
— + 2 Cu	3,3	8	14	3	»
— + 2 Cu + 150 SO ²	3,5	10	2	4	»
— + 2 Cu + 1.000 SO ²	3,7	20	2	0	»

On voit tout d'abord que, malgré le pouvoir réducteur de l'acide sulfureux, Fe^{+++} est plus grand en sa présence, parce que Fe^e est plus faible et $\text{Fe}^{++} + \text{Fe}^{+++}$ plus grand; et, cependant, le vin n'est pas plus cassant, parce que l'acide sulfureux agit par son acidité (p. 98). On voit qu'en présence de cuivre le vin est plus cassant avec 150 SO_2 que sans cette addition.

En outre, le cuivre a pour effet d'augmenter la teneur en Fe^{e} (et par conséquent de diminuer $\text{Fe}^{++} + \text{Fe}^{+++}$) et augmente cependant la teneur en Fe^{+++} ; autrement dit, sa présence augmente considérablement le rapport $\frac{\text{Fe}^{+++}}{\text{Fe}^{++} + \text{Fe}^{+++}}$ qui est passé en moyenne de 0,15 à 0,41.

Une teneur de 1 gramme par litre d'acide sulfureux empêche presque complètement la formation de fer complexe.

En somme, l'acide sulfureux peut avoir pour effet d'augmenter au lieu de diminuer la puissance de casse, fait tout à fait opposé aux prévisions habituelles.

Pour résumer ces trois derniers paragraphes, et d'un point de vue pratique, nous pouvons dire : le cuivre favorise la casse ferrique, et l'acide sulfureux gêne son développement; mais dans les vins qui possèdent la propriété de transformer par oxydation leur fer en une forme non cassable, le cuivre accélère et l'acide sulfureux ralentit cette transformation qui par elle-même constitue un obstacle à la casse ferrique; on comprend ainsi que ces éléments aient, suivant les cas, des influences opposées.

b) Influence de l'acidité réelle sur la casse ferrique.

M. Ventre [50] a montré qu'une faible concentration en ions hydrogènes augmente la puissance de casse en diminuant la solubilité du composé ferrique; nous avons vérifié qu'il suffit bien souvent d'imprimer au pH d'un vin cassant une diminution de 0,4 pour enrayer la casse.

Cette loi permet de comprendre bien des phénomènes (§ f); mais en ce qui concerne la casse blanche, elle est souvent masquée par l'influence beaucoup plus grande de la nature des acides et par des phénomènes accessoires qui arrivent à renverser l'effet de l'acidité réelle.

Tout d'abord, on sait qu'une addition de 0,5 g. par litre d'acide citrique, qui ne modifie pas d'une manière appréciable l'acidité réelle, diminue cependant beaucoup la puissance de casse. D'ailleurs, l'acide citrique à hautes doses ne modifie pas plus l'acidité réelle que l'acide tartrique; par exemple une addition de 5 grammes par litre d'acide tartrique ou d'acide citrique baisse également le pH (de 0,4 en moyenne).

On sait que l'acide tartrique est loin d'avoir sur la casse blanche une action aussi énergique que l'acide citrique; et même, dans les vins qui possèdent la propriété de transformer l'ion fer en fer complexe, l'addition d'acide tartrique, en diminuant la vitesse de cette transformation, augmente la puissance de casse. Par exemple, un vin contenant 22 milligrammes de fer par litre est exposé à l'air avec ou sans addition d'acide tartrique; on a au bout de deux jours :

	Fe c. en milligr. par litre.	Troubles relatifs.
Témoin.....	8	0
Le même + 0,5 gr. par litre.....	7	2
Le même + 1,0 gr. par litre.....	4	1

Au contraire, l'acide citrique, même à très faible dose, favorise souvent la formation de fer complexe, propriété qui renforce son action sur la

casse ferrique; par exemple, dans le vin ci-dessus, les teneurs en fer complexe au bout de deux jours d'exposition à l'air sont les suivantes :

Témoin.....	8
Le même + 0,02 gr. par litre d'acide citrique.....	11
» + 0,05 gr. »	14
» + 0,10 gr. »	16
» + 0,50 gr. »	16

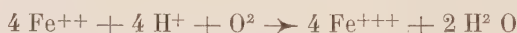
D'autre part, nous avons déjà étudié (au 4° du paragraphe *e*, p. 95) l'influence de la désacidification partielle par la soude sur la formation de fer complexe et sur la puissance de casse; nous avons vu que l'importance de cette formation est telle que la casse en est souvent complètement enrayée, malgré la plus faible solubilité du phosphate ferrique dans un milieu d'acidité réelle plus faible. On obtient les mêmes résultats en désacidifiant par le carbonate de chaux.

En somme, d'une manière générale, un vin naturellement peu acide possède une tendance très accusée à la casse ferrique; mais si on essaie de diminuer par addition de soude l'acidité d'un vin, on obtient un résultat exactement opposé.

MM. Moreau et Vinet [36] ont les premiers mis en évidence cette influence de l'acide tartrique sur la puissance de casse et l'influence inverse de la désacidification, dont nous venons de montrer le mécanisme.

Ainsi, nous croyons avoir signalé et précisé au cours des paragraphes précédents un certain nombre de phénomènes intervenant au premier chef dans la casse ferrique, phénomènes qui établissent sa complexité et suffisent à expliquer pourquoi la teneur en fer total n'est pas le seul facteur qui la détermine.

D'autre part, on sait que le passage de l'ion ferreux à l'ion ferrique par l'oxygène entraîne une diminution de la concentration en ions hydrogènes, comme l'indique la réaction :



On voit que l'oxydation de 5,6 mg. de fer par litre, réalisée dans les vins cassants (p. 91), soit $\frac{\text{Fe}}{4}$, consomme $\frac{\text{H}}{404}$ ou 10^{-4} ion hydrogène.

Par exemple dans un vin à pH 3,0 la concentration en ions H passe de 10^{-3} à $0,9 \cdot 10^{-3}$ (soit pH 3,05). Dans un vin à pH 3,5, la concentration en ions H passe de $0,32 \cdot 10^{-3}$ à $0,22 \cdot 10^{-3}$ (soit pH 3,65), variation beaucoup plus sensible.

Par conséquent le fait même de l'oxydation du fer tend à placer le vin dans des conditions plus favorables à la casse ferrique.

i) Influence de la garde en fûts.

C'est un fait d'observation courante que la garde en fût diminue progressivement, jusqu'à la guérison complète, la tendance à la casse ferrique, contrairement à la garde en bouteilles ou en cuve.

L'explication de ce fait nous paraît très simple si on se reporte à la

loi formulée par M. Ventre (p. 99). La garde en fûts a pour conséquence une diffusion d'oxygène dans le vin, et, par suite, une oxydation de l'acide sulfureux en acide sulfurique (d'où nécessité de nouvelles additions d'acide sulfureux); de là résulte une augmentation relativement très grande de l'acidité réelle, puisque une addition de 0,2 gramme par litre d'acide sulfurique, résultant de l'oxydation de 132 milligrammes par litre d'acide sulfureux (soit environ dix mois de garde en fûts) diminue le pH approximativement de 0,1.

L'expérience montre parfaitement ces différences d'acidité totale et d'acidité réelle entre les vins gardés en fûts de bois et en cuves ou en bouteilles.

Il est probable que ce phénomène, diminution du pH dans la garde en fûts, qui se présente dans tous les vins, blancs ou rouges, joue un rôle important dans leur évolution.

j) Influences de la filtration et du collage.

C'est également un fait d'observation courante, et d'une très grande importance, que la filtration facilite, en général, la casse (nous avons plusieurs fois observé le fait inverse), à tel point que dans la pratique la casse ferrique apparaît très souvent après une filtration.

Nous avons vérifié d'ailleurs, en opérant au laboratoire sur des vins très cassants, complètement privés d'oxygène, et rigoureusement à l'abri de l'air (ce qui est loin d'être aisé), que la filtration est incapable par elle-même de provoquer la casse ferrique; mais dans la pratique cette opération entraîne fatalement une aération, comme nous l'avons vu au chapitre II, et il suffit souvent de quelques dixièmes de centimètre cube d'oxygène par litre pour provoquer une casse rapide.

Ce fait est lié à une légère augmentation de la teneur en ion ferrique, de l'ordre du milligramme par litre, qu'il est très aisé de constater dans des filtrations sur collodion ou sur terre d'infusoire; la filtration sur amiante, moins serrée, ne donne pas ce phénomène. En d'autres termes, une filtration serrée modifie l'équilibre d'oxydation-réduction du vin.

C'est une règle générale que les oxydations sont plus intenses dans les corps poreux, par exemple dans une paroi filtrante, ce qui explique que l'évent prenne par filtration une très grande intensité (p. 74); mais cette explication est insuffisante pour rendre compte de l'augmentation de la teneur en ion ferrique, car on observe cette même augmentation lorsque la filtration précède l'aération.

Inversement, le collage, c'est-à-dire l'addition d'une substance albuminoïde coagulable dans le vin, diminue souvent la puissance de casse sans qu'il y ait diminution de la teneur en fer et en acide phosphorique (une addition d'acide phosphorique, à la dose de 100 milligrammes par litre par exemple, augmente la puissance de casse).

Ce fait peut être interprété si l'on considère la matière albuminoïde comme un colloïde protecteur empêchant la floculation du phosphate ferrique colloïdal; si cette floculation dure assez longtemps pour que, l'oxygène dissous ayant disparu, le phosphate ferrique soit réduit avant de floculer, le vin ne casse pas.

h) **Élimination du fer.**

Si, par suite d'un enrichissement accidentel en fer, un vin est susceptible de casse ferrique, il est très facile d'éliminer l'excès de fer en le faisant casser volontairement et en le filtrant : on peut, soit l'aérer par un transvasement avec prise d'air à l'aspiration de la pompe (p. 22), ou par insufflation d'air, soit le traiter par l'oxygène pur (système Grandchamp); il est évident que la précipitation est beaucoup plus rapide dans ce dernier cas, puisque le vin peut dissoudre jusqu'à 30 cc. d'oxygène par litre, au lieu de 6 cc.

Cette élimination est souvent plus facile en hiver, puisque la casse est plus aisée (p. 87) et que le vin conserve plus longtemps de l'oxygène en dissolution; la précipitation peut être accélérée par une filtration (p. 101).

La conduite de ces opérations est rendue beaucoup plus aisée lorsqu'on détermine de temps en temps : d'une part, la teneur en fer restant, car il faut filtrer lorsqu'elle ne diminue plus malgré la présence d'oxygène; d'autre part, la teneur en oxygène, car il faut procéder à une nouvelle aération si elle baisse trop; nous avons déjà signalé (p. 91), que la consommation de l'oxygène dissous est beaucoup plus rapide dans un vin cassant que dans un vin normal. Il est aussi utile de suivre la teneur en fer complexe, dont la formation rend parfois très difficile l'élimination du fer par oxygénation.

Terminons par une remarque : par définition un vin est cassant s'il trouble par exposition à l'air, quel que soit le temps nécessaire (il atteint souvent un mois); mais, au point de vue pratique, l'essai de casse ferrique peut consister dans une simple saturation suivie d'un repos à l'abri de l'air: cet essai correspond à l'aération maximum réalisée dans la pratique.

CHAPITRE VIII

PRÉCIPITATION DU CUIVRE PAR RÉDUCTION. CASSE CUIVREUSE

a) Caractères extérieurs et facteurs.

La casse cuivreuse est un accident dont sont susceptibles, de plus en plus fréquemment semble-t-il, les vins blancs contenant de l'acide sulfureux libre, lorsqu'ils sont en bouteilles ou en cuves et plus rarement en fûts de bois (V. p. 86).

Elle est caractérisée par le développement d'un trouble, au bout d'un temps très variable, quelques semaines à plusieurs mois ou même plusieurs années après la mise en bouteilles. Ce trouble se rassemble, avec une vitesse très variable, parfois en plusieurs mois, à la partie inférieure de la bouteille, sous forme d'un dépôt brun rouge; ce dépôt peut être très fin et adhérent au verre, ou plus ou moins floconneux s'il y a parallèlement une autre précipitation qui sert de support au précipité brun..

Ce phénomène ne se présente jamais que dans les vins rigoureusement privés d'oxygène dissous et d'ion ferrique; et même la présence de ces éléments, à la suite d'une agitation ou d'une exposition à l'air, a pour effet de dissoudre le trouble et le dépôt adhérent, et, dans le cas des flocons bruns, de les décolorer. L'essai de clarification à l'air d'un vin trouble est le moyen le plus simple de caractériser cet accident, qu'il ne faut pas confondre avec certains troubles, insolubles à l'air, qui apparaissent dans les vins blancs, tout particulièrement dans les vins jeunes, exposés à une température un peu élevée, et qui résultent de coagulations de colloïdes.

Lorsque le trouble a été dissous par une aération, le vin demeure aussi susceptible qu'auparavant de troubler. En outre l'expérience montre que les traitements oxydants du vin les plus prolongés, tels que des saturations répétées journellement pendant trois mois en maintenant une faible teneur en acide sulfureux, ou les plus énergiques, tels que l'addition d'eau oxygénée, n'empêchent pas le développement de la casse cuivreuse quand le vin est remis à l'abri de l'air.

La formation du trouble est très accélérée par la lumière solaire à tel point qu'il peut apparaître en quelques heures à partir du moment où le vin est privé d'oxygène dissous.

Elle est également accélérée par la chaleur; en hiver elle est exception-

nelle à l'obscurité; en été elle est souvent très rapide et parfois accompagnée de coagulations colloïdales; elle est encore beaucoup plus rapide à 80°.

Dans des conditions identiques, pour une même teneur en cuivre, la tendance à la formation de ces troubles est très variable suivant les vins, leur nature, leur origine, les années. En particulier elle est favorisée par une concentration en ions hydrogène faible et gênée par une teneur en acide sulfureux élevée.

Cette tendance à la formation de ces troubles est, comme la tendance à la casse ferrique, très accrue par la filtration; mais à l'inverse de la casse ferrique, elle est en général également accrue par le collage et par la garde en fûts avec les soins habituels.

Enfin, une simple agitation de la bouteille facilite beaucoup la formation du trouble; nous avons fréquemment observé qu'en plaçant simplement debout des bouteilles restées couchées et limpides depuis plusieurs mois, elles se troublaient abondamment en quelques heures; il est donc vraisemblable que les trépidations subies parfois par les vins soient favorables à l'apparition de cet accident.

La considération de ces divers facteurs agissant sur la vitesse de précipitation a, au point de vue pratique, une importance de premier ordre, car, suivant leur grandeur, la précipitation dans un vin donné s'accomplira ou non avant qu'il ne soit consommé (V. p. 87).

Si on clarifie, par collage ou filtration, ou par un simple repos suivi d'un décantage, un vin présentant cet accident, il est incapable de le subir de nouveau. De là résulte un traitement très simple, au moins en théorie : provoquer la précipitation par un repos suffisant à l'abri de l'air et à une température un peu élevée (20° à 24°) en bouteilles ou plus commodément en cuves, éliminer ensuite par un moyen quelconque le trouble formé.

b) Eléments essentiels des troubles et des dépôts.

Dès 1908, Carles [4 et 5] a observé la grande richesse en cuivre des vins atteints de cet accident; et, en 1927, MM. Baillot d'Estivaux et Lherme [1 et 33] ont parfaitement confirmé que l'élément essentiel et constant de tous ces dépôts est le cuivre, ce qui justifie le terme de casse cuivreuse, employé pour désigner cet accident; la terminaison « euse » est proposée par ces auteurs pour marquer que cet accident résulte d'une réduction, par opposition à la casse ferrique.

Les difficultés d'étude sont d'ailleurs très grandes parce qu'on ne dispose pour l'analyse que de petites quantités de dépôts, et parce qu'on se heurte à une composition au premier abord très complexe; on y trouve en effet, à côté de matières organiques, du fer, du calcium, de l'acide phosphorique. En réalité, nous allons voir que ces éléments ne sont dans les dépôts qu'à l'état de traces, d'autant plus insignifiantes d'ailleurs que dans les vins, ils sont en quantités très grandes par rapport à celles que l'on trouve dans les dépôts, au lieu que le cuivre précipite intégralement ou presque.

Ajoutons que ces dépôts ne contiennent aucune trace d'acide sulfureux.

En effet, les dépôts de plusieurs bouteilles soigneusement centrifugés et lavés, puis chauffés doucement dans un tube à essai avec un peu d'acide sulfurique dilué ne décolorent pas le papier amidonné bleu qui est au contraire décoloré si on ajoute dans le tube à essai 0,05 mg. d'acide sulfureux, c'est-à-dire une quantité infime.

Nous allons signaler les résultats de nos recherches sur cette question, qui nous ont conduit, croyons-nous, à préciser le mécanisme de la casse cuivreuse.

Tout d'abord cet accident est bien dû à la présence dans le vin d'un excès de cuivre; en effet les vins qui contiennent moins de 0,5 à 0,6 mg. de cuivre par litre sont toujours absolument incapables de le subir; ils en deviennent toujours capables, à moins de traitements spéciaux (p. 110), dès qu'on leur ajoute quelques dixièmes de milligramme de cuivre par litre, sous forme de sulfate de cuivre par exemple, et son apparition est d'autant plus rapide et intense, toutes choses égales d'ailleurs, que la quantité de cuivre ajouté est plus grande. Enfin l'élimination du cuivre par le ferrocyanure de potassium, même à doses très faibles, supprime totalement la possibilité de cet accident.

Donc, pour qu'il y ait possibilité de casse cuivreuse dans un vin n'ayant subi aucun traitement particulier, une teneur en cuivre supérieure à 0,5 ou 0,6 mg. par litre est nécessaire et suffisante. On voit que la dose dangereuse de cuivre est excessivement faible (1 p. 2.000.000) encore plus faible que celle de fer (p. 86). Notons que ceci ne signifie pas du tout que d'autres éléments n'interviennent pas (V. plus loin), ni qu'au point de vue pratique la teneur en cuivre soit tout dans cet accident : nous l'avons suffisamment montré au paragraphe *a* (V. aussi p. 87).

À côté de la présence de cuivre, nous avons signalé en 1928 ([41 et 43]) un fait nouveau et absolument constant, que nous croyons essentiel : la présence, dans les dépôts, d'hydrogène sulfuré. Il est facile de le caractériser, en chauffant avec de l'acide chlorhydrique dilué le dépôt centrifugé et lavé : un papier imbibé d'azotate basique de plomb, placé à l'extrémité du tube à essai, noircit.

Ajoutons que les analyses effectuées sur les troubles non encore rassemblés en dépôts, recueillis par filtration très serrée révèlent les mêmes éléments que ceux-ci. En outre, les dépôts fins adhérents (p.), remis en suspension par agitation de la bouteille, reforment le trouble initial qui ne se rassemblera en dépôt qu'au bout d'un temps très long.

c) Constitution des troubles et des dépôts.

Nous avons effectué l'analyse quantitative des dépôts de casse cuivreuse, recueillis par décantage d'un grand nombre de bouteilles ou au fond d'une cuve dont le vin était atteint de cet accident. La bouillie obtenue est centrifugée et lavée, avec le minimum d'aération, puis traitée par l'eau régale dans laquelle le précipité brun se dissout rapidement en laissant un résidu de matières organiques dont le poids est égal en moyenne à la moitié du poids du dépôt sec. On évapore jusqu'à siccité au bain-marie, on reprend par de l'eau acidulée avec 1 p. 100 d'acide chlorhydrique et on filtre. Dans un échantillon de la liqueur

obtenue on sépare par l'hydrogène sulfuré le cuivre que l'on dose par électrolyse et molybdo-manganimétrie [7]; dans un autre échantillon on dose par le chlorure de baryum l'acide sulfurique qui résulte de l'oxydation du sulfure.

Dans ces conditions le rapport du poids de cuivre au poids de soufre a, dans un certain nombre d'analyses, été voisin de 2. Par conséquent, comme le poids moléculaire du cuivre est 63,5 et celui du soufre 32, le cuivre et le soufre sont, dans les dépôts de casse cuivreuse, unis dans la même proportion que dans le sulfure cuivrique (Cu S). Le dosage des autres éléments n'en indique que des traces, d'ailleurs variables : 1/10 à 1/100 du poids de sulfure de cuivre.

Nous sommes donc conduit à cette hypothèse, d'ailleurs en accord avec tous les faits observés, que le constituant essentiel des dépôts de casse cuivreuse est le sulfure cuivrique.

La disparition par aération du trouble et du dépôt, c'est-à-dire la clarification du vin exposé à l'air (p. 103), s'explique alors très bien par la transformation du sulfure de cuivre insoluble en sulfate soluble.

Ces dépôts ont tous les caractères du sulfure de cuivre; ils sont solubles dans l'acide nitrique bouillant, insolubles dans l'acide sulfurique étendu bouillant. Une différence est celle-ci : habituellement le sulfure de cuivre est noir et presque insoluble dans le sulfure d'ammonium, au lieu que les dépôts de casse cuivreuse sont bruns et solubles dans le sulfure d'ammonium, avec reprécipitation par l'acide chlorhydrique. Cette contradiction n'est qu'apparente. On sait que dans les solutions très diluées de cuivre et d'hydrogène sulfuré, le sulfure de cuivre formé, au lieu de précipiter et de troubler le liquide, reste en solution colloïdale limpide et ne précipite que si la solution contient suffisamment d'électrolytes, qui sont alors en partie entraînés dans le précipité. Celui-ci est dans ces conditions de couleur brune et soluble dans le sulfure d'ammonium, exactement comme les dépôts de casse cuivreuse.

Ce mécanisme de précipitation du sulfure de cuivre colloïdal par les électrolytes serait exactement celui qui se passe dans la casse cuivreuse, dont il explique bien des caractères particuliers, notamment la présence dans les dépôts de traces de fer, de calcium, d'acide phosphorique (p. 104). Le sulfure de cuivre formé (en très petite quantité, au maximum quelques milligrammes par litre) resterait en solution colloïdale et ne produirait aucun trouble sans la présence dans le vin d'électrolytes, tels que les sels de fer, de calcium, les phosphates qui provoquent sa floculation, et dont des traces sont entraînées avec lui et se retrouvent dans le dépôt.

Inversement, si on lave par centrifugations et décantages successifs des dépôts de sulfure de cuivre, provoqués par chauffage, par exemple (p. 111), les électrolytes fixés sont progressivement éliminés et le sulfure de cuivre finit par se dissoudre dans l'eau (phénomène de peptisation).

d) Mécanisme de la casse cuivreuse.

Le mécanisme que nous avons été amené à concevoir et que nous allons décrire conserve un caractère hypothétique, certains des raisonnements

qui vont suivre étant purement syllogistiques; mais il est en accord avec tous les faits actuellement connus.

1° Tout d'abord l'hydrogène sulfuré, qui n'est pas un élément normal des vins où on ne le rencontre que d'une manière accidentelle, ne peut évidemment, dans le cas présent, provenir que de l'acide sulfureux, et par conséquent par un processus de réduction. Rappelons que nous ne considérons ici que des vins blancs, contenant de l'acide sulfureux libre.

2° La formation d'hydrogène sulfuré est une conséquence de la présence de cuivre; il ne faudrait pas dire qu'il y a dans les vins formation d'hydrogène sulfuré avec précipitation seulement dans ceux qui contiennent du cuivre; le cuivre joue le rôle initial.

En effet, l'expérience montre que la précipitation du cuivre sous forme de sulfure de cuivre et, par conséquent, la formation d'hydrogène sulfuré sont d'autant plus rapides et abondantes qu'il y a plus de cuivre. Dans des vins très riches en cuivre il se forme ainsi en quelques jours par exposition au soleil et même en quelques heures par chauffage plusieurs milligrammes par litre d'hydrogène sulfuré, dose qui provoquerait par combinaison avec l'acide sulfureux une précipitation de soufre colloïdal si elle s'était formée en l'absence de cuivre comme le montre une addition directe.

Nous verrons au paragraphe *e* un autre phénomène important qui serait inexplicable si le mécanisme réducteur s'accomplissait en dehors de la présence de cuivre.

En somme le cuivre a dans la casse cuivreuse un double rôle : la formation d'hydrogène sulfuré et sa précipitation.

3° De là résulte que la casse cuivreuse implique nécessairement la réduction préalable de l'ion cuivrique. En effet le cuivre ne peut engendrer de l'hydrogène sulfuré, terme d'un processus de réduction, que s'il est sous la forme réduite à l'état cuivreux. Or, nous avons dit (p. 53) que dans un vin limpide le cuivre est forcément à l'état cuivrique; il doit donc avant toute chose être réduit.

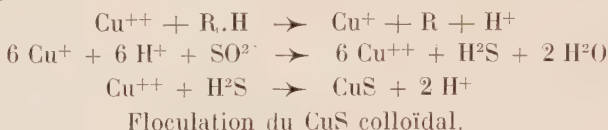
4° L'expérience vérifie que dès l'apparition de l'ion cuivreux la formation d'hydrogène sulfuré est inévitable; en ajoutant de très petites quantités de chlorure cuivreux à un vin blanc il se forme un trouble soluble à l'air et un dépôt brun contenant de l'hydrogène sulfuré.

C'est d'ailleurs la raison pour laquelle nous pouvons affirmer qu'un vin parfaitement limpide contient le cuivre uniquement à l'état cuivrique. En effet, si le vin contenait de l'ion cuivreux, celui-ci déclencherait précisément le mécanisme de la casse cuivreuse et le vin ne serait pas limpide. La présence du cuivre sous forme oxydée est d'ailleurs confirmée par la considération des potentiels d'oxydation-réduction (p. 57).

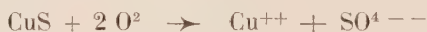
5° En résumé, on peut, semble-t-il, schématiser le mécanisme de la casse cuivreuse de la manière suivante : il débute par la réduction de l'ion cuivrique en ion cuivreux qui réduit à son tour l'acide sulfureux en hydrogène sulfuré en repassant à l'état cuivrique; d'où résulte la formation de sulfure cuivrique en solution colloïdale, limpide d'abord, qui floccule ensuite sous l'influence des électrolytes en formant un trouble qui se rassemble progressivement en dépôt entraînant avec lui des matières organiques.

On conçoit que les facteurs qui favorisent ou empêchent la casse cuivreuse puissent agir à des stades divers de son mécanisme, en particulier sur la réduction de l'ion cuivrique et sur la floculation du sulfure de cuivre : le « pouvoir réducteur » et le « pouvoir floculant » d'un vin seraient, pour des conditions données, des facteurs essentiels de la casse cuivreuse.

6° Les réactions précédentes, si elles sont réelles, s'écrivent de la manière suivante. R.H désigne les éléments réducteurs, capables de fournir directement, ou par l'intermédiaire de l'eau, des atomes d'hydrogène que les ions cuivriques oxydent en ions hydrogènes, en leur prenant une charge négative.



Par exposition à l'air on a :



La somme des deux premières réactions s'écrirait de la manière suivante :



Dans cette réaction l'ion cuivrique n'intervient pas; or, nous venons de voir (p. 107) que l'hydrogène sulfuré ne se forme pas en l'absence de cuivre dont le rôle nécessaire dans cette réaction de réduction nous apparaît alors comme purement catalytique; les éléments réducteurs R.H ne peuvent pas réduire directement l'acide sulfureux SO^2 , mais ils réduiraient Cu^{++} sous forme de Cu^+ , qui réduirait à son tour SO^2 en reformant Cu^{++} .

L'ion cuivrique intervient ensuite pour fixer H_2S sous forme de sulfure de cuivre.

7° Enfin nous avons montré que si, pratiquement, les variations de la teneur en fer dans les limites normales sont sans effet sur la casse cuivreuse, l'absence totale de fer ralentit considérablement son développement.

Nous avons réparti dans une série de flacons une solution de composition ainsi définie :

Degré alcoolique.....	15
Acide tartrique.....	7 gr. par litre.
Acide sulfureux.....	250 milligr. par litre.
Cuivre.....	4 milligr. par litre.
Concentration en ions hydrogène.....	10^{-3} (pH 3).

Dans ces flacons, exposés au soleil intense, il se forme en quelques semaines, à la condition essentielle que le pH ait été amené à 3 (pH normal des vins), un trouble soluble à l'air, qui se rassemble en un dépôt contenant du cuivre et de l'hydrogène sulfuré. L'addition de tanin, de

glucose, de phosphate, de calcium, n'accélère pas le phénomène, mais l'addition de 20 milligrammes de fer l'accélère considérablement sans d'ailleurs en modifier l'intensité finale.

Cette influence catalytique du fer sur la casse cuivreuse a été également établie de la manière suivante : des vins privés d'ion ferrique par le ferrocyanure (p. 36) et additionnés de cuivre retroublent à l'abri de l'air plus lentement que les témoins et que les vins traités et additionnés de fer.

8° Ces deux derniers paragraphes (6° et 7°) mettent en lumière un fait nouveau qui accroît encore l'importance primordiale des sels métalliques dans le vin : les sels de fer et les sels de cuivre agissent non seulement comme des catalyseurs de l'oxydation du vin par l'oxygène dissous, mais encore comme des catalyseurs de certaines réductions s'accomplissant à l'abri de l'air.

Au fond, ces deux propriétés, qui au premier abord semblent opposées, seraient au contraire étroitement liées; les sels de fer et les sels de cuivre nous apparaissent comme transportant sur les substances oxydables du vin l'oxygène qu'ils prélèvent à l'état moléculaire dissous (catalyseurs d'oxydation), ou, à défaut, sur des composés oxygénés, tel l'acide sulfureux (catalyseurs de réduction). Dans l'un et l'autre cas il s'agirait d'une catalyse par transport d'oxygène.

9° La présence de diastases réductrices dans le vin a été signalée par Laborde [29], M. Ferré [45] et par M. Dubaquié, qui a montré leur rôle dans cet accident étudié par lui sous le nom de « troubles par réduction » [10 et 11].

Il est possible que ces diastases facilitent la réduction de l'ion cuivrique (en agissant par exemple comme la catalase, qui décompose l'eau oxygénée) dans les vins maintenus dans l'obscurité et à basse température; mais les faits que nous signalons ici ne permettent pas de l'affirmer (V. notamment p. 113).

e) La précipitation du sulfure de cuivre est limitée.

La précipitation du sulfure de cuivre est limitée d'abord en ce sens qu'il reste toujours en solution quelques dixièmes de milligramme par litre de cuivre, teneur qui est du même ordre que la solubilité du sulfure de cuivre (0,34 mg. par litre); mais le fait que nous considérons ici est le suivant :

Un vin très riche en cuivre ne peut précipiter sous forme de sulfure de cuivre qu'une quantité limitée de cuivre, quelques milligrammes par litre, rarement davantage (p. 110); le reste demeure en solution; et si à ce moment on filtre le vin, il demeure limpide par exposition prolongée au soleil, même s'il contient encore du cuivre ou si on en ajoute. Nous avons en 1929 signalé [45] la possibilité d'obtenir des vins riches en cuivre et incapables de casse cuivreuse.

Nous avons expérimenté de plusieurs manières qui nous ont toujours donné les mêmes résultats : soit en maintenant les bouteilles à l'obscurité, ce qui nécessite des délais d'observation de plusieurs mois; soit en les maintenant au soleil (toutes recevant la même quantité de lu-

mière), ce qui donne des résultats en quelques semaines; soit enfin en les chauffant au bain-marie à 80°, ce qui donne des résultats immédiats, le mécanisme de la casse cuivreuse se réalisant très rapidement à cette température (p. 104).

Ceci dit, nous avons constaté que tout vin ayant déjà précipité du sulfure de cuivre sous l'influence du temps, de la lumière solaire ou du chauffage, est moins apte, après séparation du sulfure de cuivre et nouvelle addition de cuivre, à en précipiter de nouveau sous l'une quelconque de ces trois influences, et d'autant moins apte qu'il en a précédemment précipité davantage.

Les teneurs normales en cuivre dans les vins sont insuffisantes pour détruire complètement cette aptitude; cependant, on observe très bien qu'un vin qui a déjà précipité le cuivre qu'il contient normalement, soit 1,5 milligramme par litre en moyenne, se trouble, après filtration et en ramenant la teneur en cuivre au chiffre initial, moins vite, quoique avec une même intensité finale que le vin initial.

Avec une teneur élevée en cuivre, de plusieurs milligrammes par litre, la précipitation du cuivre épuise progressivement elle-même la possibilité de s'accomplir. Voici une série d'expériences :

On expose à la lumière un vin qui ne contient que 0,5 mg. de cuivre par litre (nous dirons pour simplifier 0,5 Cu); il ne se trouble pas, même en plusieurs mois. On ajoute 2 Cu; il se trouble rapidement à la lumière, avec la même vitesse que s'il n'avait pas subi de séjour préalable à la lumière; au bout de quelques semaines tout le cuivre a précipité. On filtre et on ajoute encore 2 Cu; il se trouble au soleil beaucoup plus difficilement (et à l'obscurité pratiquement jamais); en tout cas, la précipitation demeure incomplète et du cuivre reste en solution. On filtre et on ajoute encore 2 Cu, il n'y a plus aucun trouble possible au soleil même au bout d'un temps très long. Parfois les doses nécessaires pour obtenir ce résultat sont plus élevées.

La même expérience que nous venons de conduire avec des expositions successives à la lumière solaire donne exactement les mêmes résultats en remplaçant l'exposition au soleil par un chauffage un peu prolongé à 70°-80°.

Il faut noter que, pour un vin donné, la précipitation du cuivre est, quoique limitée, d'autant plus importante que ce vin contient plus de cuivre et que, pour atteindre l'élimination maximum, la durée d'exposition au soleil, ou la température et la durée du chauffage, doivent être d'autant plus grands qu'il y a plus de cuivre; par un chauffage prolongé (10 heures à 80°) on peut éliminer jusqu'à 30 milligrammes par litre dans un vin qui en contient 50. Il est à noter aussi que dans des conditions données la quantité de cuivre éliminé varie beaucoup d'un vin à un autre.

Le tableau suivant résume une expérience relative à un vin initialement très pauvre en cuivre (0,4 mg. par litre), expérience qui précise les différents faits énoncés ci-dessus; les lignes du tableau correspondent aux numéros suivants :

1. Température et durée de chauffage;
2. Additions de cuivre avant chauffage;

3. Cuivre éliminé en milligrammes par litre par l'effet de ce chauffage;
4. Précipitation du sulfure de cuivre par exposition au soleil de ce vin et sans nouvelle addition de cuivre;
5. Précipitation du sulfure de cuivre par exposition au soleil de ce vin avec nouvelle addition de 3 Cu.

1..	10 minutes à 70°				1 heure à 80°			
2..	Témoin	+ 3 Cu	+ 10 Cu	+ 50 Cu	Témoin	+ 3 Cu	+ 10 Cu	+ 50 Cu
3..	0	1,7	3,1	5 0	0	2,0	3,2	8,8
4..	nulle	très faible	moyenne	moyenne	nulle	nulle	faible	nulle
5..	très grande	grande	moyenne	moyenne	très grande	grande	faible	nulle

Nous avons fait l'expérience consistant à mélanger à volumes égaux deux vins non susceptibles de casse cuivreuse, l'un parce qu'il possédait une teneur insuffisante en cuivre, l'autre parce que, malgré une teneur élevée, il était incapable de le précipiter grâce à un chauffage préalable en présence d'une teneur élevée. Comme on pouvait s'y attendre le mélange est normalement cassant.

En quoi consiste cette suppression artificielle de la propriété de précipiter le cuivre, propriété que possèdent naturellement tous les vins blancs contenant de l'acide sulfureux libre ou à très peu près, exception faite de certains vins jeunes de noble origine ? Elle peut consister dans une destruction du pouvoir réducteur résultant d'une modification chimique ou biologique, ou dans une destruction du pouvoir flocculant résultant d'une modification d'ordre physico-chimique, ou encore dans une fixation du cuivre sous une forme complexe, analogue à celle que nous avons rencontrée pour le fer.

La solution de cette question reste indéterminée. On peut remarquer que si, après une première précipitation, on laisse dissoudre à l'air le sulfure de cuivre au lieu de le séparer, le vin conserve généralement beaucoup mieux sa propriété d'en précipiter de nouveau, comme si un élément nécessaire de la précipitation était entraîné dans le dépôt. Notons enfin que la présence d'un très petit fragment d'étain dans un vin riche en cuivre mais ayant perdu la propriété de le précipiter suffit à provoquer un abondant dépôt de sulfure de cuivre.

Voici un autre cas curieux et difficile à expliquer, où la présence de cuivre ne déclenche pas le mécanisme de la casse cuivreuse. Lorsqu'on élimine le cuivre d'un vin par addition de ferrocyanure de potassium on constate souvent qu'une nouvelle addition de cuivre, si elle n'est pas trop élevée, ne rend pas le vin cassant, et ne précipite pas non plus par chauffage.

1) Application du chauffage au traitement de la casse cuivreuse.

En somme, le chauffage à 70-80° apparaît comme un traitement préventif très efficace de la casse cuivreuse, et il a été déjà signalé comme tel par M. Dubaquié [10 et 11].

En effet, comme le montrent les expériences précédentes, il permet d'éliminer le cuivre en solution dans un vin, et même de rendre le vin moins susceptible, s'il subit un enrichissement ultérieur en cuivre, de casse cuivreuse.

Nous allons préciser le processus d'élimination du cuivre par chauffage, et la manière dont il doit être utilisé pour obtenir à coup sûr les résultats recherchés. En réalité, seules les premières phases du mécanisme de la casse cuivreuse se réalisent à température élevée : la réduction de l'ion cuivrique et la formation du sulfure de cuivre en solution colloïdale limpide. Cependant, si la teneur en cuivre est très élevée, la floculation du sulfure de cuivre commence pendant le chauffage; elle est alors accompagnée par d'autres précipitations très intenses, dues au cuivre, mais d'une nature différente.

En tout cas, avec les doses habituelles de cuivre, la seconde phase du mécanisme, la floculation du sulfure de cuivre sous forme d'un dépôt brun (le trouble n'apparaît pas toujours), est très lente et demande parfois plusieurs semaines. L'aspect physique du dépôt diffère sensiblement des dépôts obtenus à froid : il est plus floconneux, mais il possède la même constitution chimique et les mêmes caractéristiques. Ajoutons que si le vin est aéré après le chauffage, on n'obtient aucune floculation de sulfure de cuivre et par conséquent aucune élimination de cuivre; ce fait s'explique par l'oxydation du sulfure de cuivre insoluble en sulfate soluble (p. 106).

L'expérience nous a montré qu'il est possible d'accélérer cette floculation et d'éliminer à coup sûr d'un vin la totalité du cuivre précipitable par un collage simultané, effectué aussitôt après refroidissement et, condition essentielle, à l'abri de toute aération. La floculation de l'albuminoïde ajouté entraîne celle du sulfure de cuivre, qui colore le dépôt en brun rouge. C'est un excellent exemple de l'entraînement réciproque des floculations de colloïdes et en même temps de la supériorité du collage pour la détéccation des vins.

Si, après refroidissement, on se borne à filtrer le vin à l'abri de l'air au lieu de lui faire subir un collage, l'expérience montre qu'après cette filtration, à moins qu'elle n'ait été très serrée et effectuée après un repos suffisant, le dépôt de sulfure de cuivre se forme normalement au bout d'un temps plus ou moins long, comme si le vin n'avait pas été filtré. Ce fait s'explique aisément : le sulfure de cuivre, dont la formation a été déclanchée par le chauffage reste sous forme colloïdale et traverse le filtre. Toutefois, un chauffage très prolongé ou un repos suffisant après refroidissement de quelques jours à quelques semaines permet d'éliminer par une simple filtration la majeure partie du cuivre, évidemment parce que les micelles de sulfure de cuivre s'agglomèrent davantage; mais pratiquement l'élimination du cuivre et la guérison de la casse cuivreuse par ce procédé sont un peu aléatoires.

Notons enfin que la floculation du sulfure de cuivre est souvent, surtout dans les vins jeunes, précédée de troubles très intenses dus à la coagulation des substances colloïdales du vin. Cette coagulation apparaît, en général, pendant le refroidissement, quel que soit le temps de chauffage; elle n'est donc pas la conséquence directe du chauffage,

qui aurait simplement pour effet de modifier ces substances sous une forme précipitable par refroidissement. Cette coagulation facilite d'ailleurs la floculation du sulfure de cuivre, en jouant le rôle d'un véritable collage.

Nous citerons l'expérience suivante qui illustrera les remarques précédentes : des vins très différents ont reçu 1 milligramme de cuivre par litre; ils se sont troublés en quelques semaines d'été, même à l'obscurité. Des échantillons de ces vins chauffés trente minutes à 80°, filtrés vingt-quatre heures après, sur papier et jusqu'à limpidité parfaite, ont présenté au bout de quelques semaines, surtout à la lumière, des dépôts abondants de sulfure de cuivre. Au contraire, les échantillons chauffés trente minutes à 80°, collés vingt-quatre heures après et filtrés quatre jours après, sont restés parfaitement limpides, même au bout de plusieurs années, et même exposés au soleil; leur teneur en cuivre était inférieure à 0,5 ou 0,6 mg. par litre, par conséquent insuffisante pour provoquer la casse cuivreuse (p. 103). Enfin des échantillons de ces derniers vins ont reçu une nouvelle addition de 1 milligramme de cuivre par litre : ils se sont troublés normalement, quoique plus lentement que les témoins ci-dessus.

Par conséquent, à la suite des observations précédentes, nous sommes en mesure de préconiser, pour l'élimination totale du cuivre, le chauffage (1 heure à 75°-80° suffit en général, mais est souvent nécessaire) suivi, après refroidissement, d'un collage ou à la rigueur d'un repos suffisant à l'abri de l'air.

D'ailleurs la plupart de ces observations sont tout à fait conformes à celles qui ont été faites avant nous, et à notre insu, par M. Lherme, qui, ne les ayant pas publiées, a bien voulu tout récemment nous les communiquer. Cet auteur [33] a également depuis longtemps, et très judicieusement, montré la nécessité primordiale d'éviter le contact des vins blancs sulfités avec des surfaces de cuivre.

Mais il faut bien voir, car l'expérience le montre clairement, que le chauffage (à moins, peut-être, d'être excessivement prolongé) n'a contre la casse cuivreuse aucune action propre : des vins chauffés en l'absence de cuivre restent aussi susceptibles de casse cuivreuse, même à l'obscurité et avec des additions relativement faibles de cuivre. Donc, au point de vue pratique, les vins dont on a éliminé le cuivre par chauffage doivent être manipulés à l'abri du matériel en cuivre (p. 89), sous peine de perdre en partie le bénéfice du traitement, à moins que le chauffage n'ait été effectué en présence de fortes doses de cuivre (§ e), c'est-à-dire en dehors des conditions de la pratique; nous avons déjà noté (p. 110) qu'un chauffage effectué en présence des doses normales de cuivre diminue dans le vin, ramené à la teneur initiale en cuivre, la tendance à la casse cuivreuse, mais ne la supprime pas.

Nous arrivons à cette notion que les effets du chauffage des vins sont beaucoup plus nombreux qu'on ne le croyait autrefois. Il détruit les mycodermes, les bactéries et les diastases; il permet la coagulation et l'élimination des colloïdes et évite ainsi les troubles ultérieurs dus à cette coagulation sous l'influence d'une température un peu élevée; il développe les éthers, il accélère les réactions d'oxydation et par conséquent la réduction des oxydants intermédiaires, et en particulier de l'ion cui-

vrrique; d'où il accélère la casse cuivreuse; pour une même teneur en cuivre il peut diminuer la tendance à la casse cuivreuse; enfin il modifie l'état physico-chimique des vins : par exemple nous avons vu (p. 112) que les dépôts de sulfure de cuivre qui apparaissent après un chauffage n'ont pas le même aspect physique que les dépôts habituels; de même un vin blanc chauffé et non filtré garde la mousse, après agitation, beaucoup plus longtemps que les témoins.

g) Réduction de l'ion cuivrique.

Nous avons vu que l'acte initial de la casse cuivreuse est vraisemblablement la réduction de l'ion cuivrique; nous avons donc pensé qu'il y aurait un grand intérêt à étudier ce fait sous le jour des potentiels d'oxydation-réduction. Geloso [20] a montré (p. 56) qu'après une aération le potentiel décroît lentement, jusqu'à un potentiel limite qui est en moyenne de 0,16 volt. Le fer est alors sous la forme réduite.

Précisément le passage du cuivre de la forme oxydée à la forme réduite correspond à un potentiel de 0,18 volt, c'est-à-dire approximativement égal au potentiel limite des vins. La constitution du vin est donc telle que l'ion cuivrique peut tout juste y être réduit. On conçoit que cette réduction, et la précipitation qui en résulte, ne s'opèrent que longtemps après la dernière aération; elle est une manifestation immédiatement tangible des réactions qui se poursuivent après disparition complète de l'oxygène dissous; elle constitue un véritable indicateur de la variation des équilibres des réactions d'oxydations et de réductions.

Nous avons suivi le potentiel d'oxydation-réduction des vins au cours du chauffage, et nous avons parfaitement vérifié qu'il décroît rapidement pour atteindre, approximativement au bout d'une heure à 80°, une valeur limite qui est de 0,14 volt en moyenne, résultat conforme à ceux de Geloso dans le cas d'un séjour prolongé du vin à 20°. Le temps nécessaire pour atteindre à 80° le potentiel limite est tout à fait conforme aux résultats des expériences ayant pour but de déterminer le temps de chauffage nécessaire à l'élimination du cuivre (p. 113). Le potentiel d'un vin enrichi en suivre baisse, au cours du chauffage, plus lentement que celui du vin témoin, et il reste pendant plusieurs heures fixé à 0,17 volt environ.

Nous avons constaté également que des vins maintenus à l'obscurité à une température de 10° restent toujours très éloignés de leur état d'équilibre limite correspondant à 0,14 volt; or la casse cuivreuse est exceptionnelle en hiver (p. 103). De même, dans les vins en fûts de bois, qui comportent une légère aération, le potentiel demeure très supérieur à 0,14 volt, ce qui est conforme à la persistance des oxydants intermédiaires sensibles à l'hydrosulfite (p. 48).

Enfin, nous avons constaté dans un vin blanc exposé au soleil, même à basse température, une rapide décroissance du potentiel, en parfait accord avec l'action favorisante de la lumière sur la casse cuivreuse (p. 103).

En somme, l'ensemble des facteurs qui déterminent la casse cuivreuse paraît pouvoir se résumer en deux conditions nécessaires et suffisantes : une teneur en cuivre supérieure à 0,5 ou 0,6 mg. par litre et un potentiel d'oxydation-réduction inférieur à 0,18 ou 0,20 volt.

Des déterminations précises et délicates devront éprouver cette manière de voir, qui est d'ailleurs en accord avec les conclusions des divers auteurs qui ont étudié la casse cuivreuse et qui admettent tous, plus ou moins explicitement et avec des mécanismes divers, la nécessité d'une réduction des sels cuivriques.

h) Dosage simple du cuivre dans les vins blancs.

Nous avons pu, d'après les considérations exposées au paragraphe *f*, mettre au point une méthode de dosage du cuivre dans les vins blancs, méthode simple et sûre et ne nécessitant qu'un minimum d'opérations.

Une bouteille de 1 litre de vin munie d'un bouchon fendu est chauffée une heure dans un bain-marie (on peut utiliser un récipient en zinc contenant par exemple 12 bouteilles et dans lequel se condense de la vapeur fournie par une chaudière indépendante). Au sortir du bain-marie on remplace le bouchon fendu par un bouchon de caoutchouc qui garde le vide pendant que s'effectue la contraction du liquide et évite ainsi toute oxydation.

Après refroidissement, on ajoute dans la bouteille une solution d'ichtyocolle à raison de 20 milligrammes de colle sèche par litre. Deux jours après on décante et on filtre, à l'abri de l'air de préférence, sur un filtre sans cendres, le dépôt, qui est d'autant plus brun qu'il contient plus de sulfure de cuivre. Le filtre est calciné; le résidu d'oxyde de cuivre est dissous dans 3 gouttes d'acide nitrique; on ajoute un peu d'ammoniaque qui donne une coloration bleue d'autant plus foncée qu'il y a plus de cuivre. Le liquide est recueilli dans un tube à essai et le volume amené à 3 centimètres cubes.

On a par ailleurs préparé, à partir d'une solution de sulfate de cuivre à 1 gramme de cuivre par litre, une série de tubes à essai bien calibrés contenant dans 3 centimètres cubes d'eau 0,2, 0,4, 0,6,... 2,0 mg. d'ion cuivrique, coloré par 2 gouttes d'ammoniaque. Une comparaison colorimétrique donne immédiatement le poids de cuivre contenu dans un litre de vin.

Lorsque la quantité de cuivre recueilli est très faible, inférieure à 0,2 mg. par litre, on a intérêt à remplacer l'ammoniaque par le ferrocyanure de potassium qui donne une coloration brune beaucoup plus sensible.

Deux observations s'imposent :

1° En réalité nous avons vu (p. 113) que l'élimination du cuivre réalisée par ce mode opératoire est incomplète; il reste environ 0,5 mg. de cuivre par litre que l'on retrouve par la méthode Débordes [7], et qui est précisément celle au-dessous de laquelle un vin est incapable de casse cuivreuse.

2° En outre nous avons vu (p. 111) que lorsque la teneur en cuivre est très élevée, le chauffage, aussi prolongé soit-il, n'en élimine qu'une fraction; mais ce phénomène ne se présente pas pour les doses normales des vins, à moins qu'il ne s'agisse de vins incapables de précipiter le cuivre qu'il contiennent, par suite par exemple d'un précédent chauffage en présence de cuivre.

De ces deux observations résulte que ce que l'on dose par la méthode

que nous venons de décrire est très exactement la teneur en cuivre précipitable sous forme de sulfure, au cours d'une casse cuivreuse par exemple. Comme ce mode opératoire indique, en outre, avec quelle intensité le vin se trouble à la chaleur, on voit qu'il permet très simplement de prévoir la tenue en bouteilles d'un vin blanc, indépendamment, bien entendu, des facteurs extérieurs qui, dans la pratique, sont essentiels à considérer (p. 103).

i) Réductions proprement dites.

A côté des réductions, par exemple celle de l'ion cuivrique, qui s'accomplissent sans échange avec l'extérieur, nous avons cherché à voir ce qui se passe lorsqu'on fait agir sur un vin blanc (contenant de l'acide sulfureux libre) un réducteur énergique tel que l'hydrogène atomique. Il est produit au sein du liquide, soit par voie électrochimique, la cathode étant au fond du récipient et l'anode à la surface, soit par addition de fer métallique dont l'attaque est très rapide.

Dans les deux cas il se développe une odeur très caractéristique et très désagréable, analogue à celle qui apparaît dans les vins exposés longtemps à un soleil très vif, et il y a en même temps précipitation de sulfure de cuivre, accompagné de précipitations différentes.

Dans le cas de la réduction électrochimique, nous avons suivi l'élimination du cuivre par un courant de 1/100 d'ampère, sous une différence de potentiel de 4 volts, dans un litre de vin contenant 2 milligrammes de cuivre :

Cuivre éliminé en 10 minutes,	0	mg. par litre;
Cuivre éliminé en 30 minutes,	0,6	mg. par litre;
Cuivre éliminé en 2 heures,	1,2	mg. par litre;
Cuivre éliminé en 3 heures,	1,7	mg. par litre.

REMARQUE.

Indépendamment de cette élimination du cuivre par réduction électrochimique, l'expérience montre qu'il est possible, lorsqu'un vin est très riche en cuivre (25 milligrammes par litre), d'en éliminer la plus grande partie par électrolyse avec une cathode de platine et une anode en cuivre placées à l'intérieur d'un vase poreux rempli d'une solution (d'acide tannique par exemple) capable d'insolubiliser le cuivre provenant de la dissolution de l'anode et d'éviter qu'il ne diffuse dans la masse du vin. Une anode en platine ne permet qu'une élimination négligeable du cuivre.

Cette opération s'accomplit sans altération du vin si la différence de potentiel est inférieure à 1,7 volt, qui est sa tension de décomposition.

Mais à mesure que la concentration en cuivre diminue, la différence de potentiel nécessaire pour le déposer sur la cathode croît rapidement; pour quelques milligrammes de cuivre par litre, dose supérieure à la normale, elle dépasse plusieurs volts et entraîne une altération du vin.

CONCLUSIONS

I. — Nous avons fixé les méthodes de dosage de l'oxygène dissous et les techniques expérimentales qui nous ont permis l'étude des phénomènes d'oxydation dans les vins. En particulier, la méthode chimique par l'hydrosulfite, dont nous avons précisé les conditions d'application au vin, nous a été très utile et devrait rendre, par sa rapidité et sa sûreté, le dosage de l'oxygène dissous de pratique courante, au plus grand profit de la technique des vins.

II. — Les quantités d'oxygène, qui diffusent dans le vin (phénomène physique) au cours des différentes circonstances d'aération qui se présentent dans les expériences de laboratoire ou dans la pratique, ont été déterminées. Nous avons vu, en particulier, combien il est difficile de manipuler un vin, surtout dans les grandes installations, sans l'aérer fortement et à l'insu de l'opérateur. Nous avons déterminé les quantités d'oxygène qui pénéfrent dans le vin au cours de la garde en fûts et de la garde en bouteilles; ces dernières sont infimes.

III. — Les vitesses de combinaison de l'oxygène par les vins, c'est-à-dire leur oxydabilité, ont été déterminées soit en suivant la diminution de la teneur en oxygène dissous (technique hydrosulfite), soit en suivant la diminution de la concentration en oxygène d'une atmosphère limitée en contact avec le vin (en particulier, méthode manométrique). En dehors de la présence d'oxydase, presque tous les vins rouges ont, à très peu près, la même oxydabilité; les vins blancs ont une oxydabilité définie presque exclusivement par leur teneur en acide sulfureux libre.

Nous avons déterminé dans quels cas l'acide sulfureux présente un effet antioxygène réel.

Nous avons caractérisé, par des déterminations d'oxydabilité effectuées sur des vins blancs ou des solutions alcooliques : d'une part, l'importance considérable, comme catalyseur d'oxydation, des traces de sels de fer et de cuivre que tous les vins contiennent; d'autre part, un effet antioxygène réel du tanin, effet qui confère à ce corps son rôle de protecteur dans les vins rouges.

IV. — Nous avons montré que, dès qu'un vin contient de l'oxygène en dissolution, ce corps se fixe rapidement, par des réactions réversibles et

limitées, sur certaines substances pour donner des composés plus oxydants que l'oxygène moléculaire, véritables corps intermédiaires, qui oxydent à leur tour les substances oxydables dans des réactions irréversibles et plus lentes (l'oxygène étant par lui-même un oxydant très faible). Nous avons indiqué un moyen très simple, par l'application de la méthode hydrosulfite, de doser ces corps oxydants intermédiaires; ils constituent un exemple de substances jouant, malgré des concentrations infimes, de l'ordre du 1/1.000.000, un rôle capital.

Parmi eux, les ions métalliques (fer et cuivre) jouent un rôle important; non seulement leur effet catalytique se rattache à leur fonction de corps intermédiaires, c'est-à-dire à leur propriété d'osciller d'une valence à l'autre (catalyse par transport d'oxygène), mais encore il existe pour un vin donné des relations quantitatives entre la vitesse d'oxydation et la teneur, au cours de l'oxydation, en ions ferrique et cuivrique. A l'abri de l'air, l'ion ferrique disparaît rapidement, au lieu que l'ion cuivrique persiste longtemps après la disparition de l'oxygène dissous, ce qui revient à dire que l'ion ferrique constitue un oxydant intermédiaire plus énergique que l'ion cuivrique.

En poursuivant plus loin notre analyse, nous avons vu que, si l'ion cuivrique est moins oxydant que l'ion ferrique, par contre, dans les vins blancs, les sels de cuivre constituent un catalyseur d'oxydation plus énergique que les sels de fer, et ces deux faits, en apparence opposés, semblent, au contraire, étroitement liés. Enfin, les sels de cuivre, en dehors de leur pouvoir catalytique propre, augmentent par leur présence celui des sels de fer.

V. — Nous avons recherché les substances oxydables contenues dans les vins, plus précisément les substances oxydables dans les conditions du vin. Le tanin et le colorant jouent un rôle essentiel dans l'oxydation des vins rouges, l'acide sulfureux dans celle des vins blancs et rouges; les autres éléments essentiels ne subissent aucune oxydation dans les conditions normales.

Nous avons isolé, à l'état cristallisé, le colorant des vins rouges nouveaux et montré que sa teneur en groupements métoxyles diminue rapidement dans les premiers temps de la conservation du vin et reste stable ensuite.

Nous avons déterminé, dans le cas de l'oxydation à l'abri de l'air, la fraction de l'oxygène en dissolution qui se fixe sur l'acide sulfureux et celle qui se fixe sur les éléments propres du vin.

Au cours de l'oxydation de tout vin, l'acide sulfureux libre, qui existe toujours, au moins à l'état de traces, s'oxyde, permettant ainsi la libération progressive et l'oxydation de la fraction de l'acide sulfureux qui est engagé dans des combinaisons aldéhydiques; la dissociation de ces combinaisons entraîne en même temps la libération progressive de l'aldéhyde éthylique; de là résulte l'évent, la maladie de la bouteille, la madérisation.

VI. — Dans une analyse du vieillissement des vins, nous avons vu que si l'intervention de l'oxygène est indispensable dans la première

période, son rôle est par la suite beaucoup plus secondaire et même tout à fait nuisible à la qualité des vins blancs; la garde en fûts, et les oxydations qu'elle comporte, sont, dans le cas des vins blancs, commandées beaucoup plus par des nécessités de stabilité que comme facteurs de qualité.

Nous avons précisé, par la considération des oxydants intermédiaires, la différence existant entre une aération ménagée, telle l'aération en fûts, et une aération rapide, par exemple celle qui résulte d'une agitation dans l'air : la première ne met en jeu que des oxydants intermédiaires faibles, au lieu que la seconde met en jeu des oxydants intermédiaires forts.

Aucun phénomène d'oxydation par l'oxygène de l'air n'intervient pendant le vieillissement en bouteilles; bien au contraire, à côté des éthérifications, il est fort possible que certains bouquets, dont le développement est gêné par la présence d'oxydants intermédiaires (ion cuivrique), soient le fruit de réductions.

VII. — Les oscillations dans le vin du fer et du cuivre d'une valence à l'autre en fonction des aérations et des séjours à l'abri de l'air, oscillations qui leur confèrent déjà le rôle d'oxydants intermédiaires et de catalyseurs d'oxydation, sont également responsables, lorsque ces métaux sont en excès, de précipitations particulières, d'un grand intérêt théorique et pratique : la casse ferrique produite par oxydation et la casse cuivreuse par réduction.

L'influence de certains facteurs essentiels et non encore signalés de la casse phosphato-ferrique a été étudiée : la teneur en cuivre, la transformation de l'ion ferrique précipitable en une forme complexe non précipitable, les effets sur cette transformation du cuivre, de l'acide sulfureux, de l'acide tartrique, de la désacidification. Ces divers facteurs sont d'une importance telle qu'ils suffisent souvent à eux seuls à expliquer pourquoi des vins très riches en fer ne sont pas cassants et inversement.

Nous avons mis au point le dosage colorimétrique du fer dans les vins blancs sous ces diverses formes : ion ferrique, ion ferreux et fer complexe.

Nous avons montré que l'élément essentiel de la casse cuivreuse est le sulfure de cuivre; son mécanisme débute par la réduction de l'ion cuivrique et se termine par la floculation du sulfure de cuivre colloïdal. Un vin qui a déjà précipité du sulfure de cuivre est beaucoup moins susceptible par la suite d'en précipiter de nouveau, même en présence de doses élevées de cuivre.

Les mécanismes par lesquels le chauffage élimine le cuivre et évite cet accident ont été envisagés.

Enfin, nous avons indiqué un dosage simple du cuivre dans les vins blancs, permettant de prévoir la possibilité de casse cuivreuse.

Au cours de cette étude de la casse cuivreuse, nous avons mis en évidence un rôle catalytique des sels de fer et de cuivre dans certaines réactions de réduction, rôle qui, loin d'être opposé à leur fonction de catalyseurs d'oxydation, apparaît au contraire comme étant étroitement lié à cette fonction.

VIII. — Les deux principaux résultats d'ensemble de ce travail sont :

1° la détermination très précise des conditions qui président aux oxydations au cours des manipulations, de la conservation et du vieillissement des vins (notamment les quantités d'oxygène introduites et l'intervention de corps oxydants intermédiaires), conditions dont la connaissance est susceptible de rendre de grands services à la technique des vins;

2° la caractérisation des effets, normaux ou accidentels, qu'apporte la présence naturelle de traces de sels métalliques dans les vins, effets très divers et cependant parfaitement coordonnés, se rapportant à leur caractère de systèmes oxydants réversibles. Ces effets ont toujours été mesurés, et leur importance théorique et pratique de tout premier ordre a été établie.

Bien des phénomènes, mis clairement en évidence dans les vins par des techniques personnelles, rentrent dans le cadre de lois et de théories générales.

BIBLIOGRAPHIE

1. BAILLOT D'ESTIVAUX. — *Procès-verbaux de la Société des sciences physiques et naturelles de Bordeaux*, 15 déc. 1927.
2. BERTHELOT. — Action de l'oxygène sur les vins. *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. 57, 1863, p. 398, 795, 963; t. 58, 1864, p. 80, 292.
3. BOUFFARD. — Les casses des vins et leur traitement. *Annales de l'école d'agriculture de Montpellier*, 1902.
4. CARLES. — Troubles cuivrés. *Société des sciences physiques et naturelles de Bordeaux*, 1908, p. 48.
5. — Les vins blancs cuivrés. *Annales des falsifications*, 1918, p. 44.
6. CLARENS. — Application des lois de la cinétique chimique à l'analyse quantitative : du dosage fractionné des tanins en général et des tanins du vin en particulier. *Bulletin de la Société chimique de France*, 4^e série, t. XXIX, XXX, p. 837.
7. DÉBORDES. — Dosage du cuivre dans les moûts et les vins. *Annales des falsifications*, juill.-août 1929, p. 410.
8. DUBAQUIÉ. — Inversion diastasique du sucre ajouté à un moût. *Société des sciences physiques et naturelles de Bordeaux*, 1921-1923.
9. — Influence de la teneur en acide sulfureux sur l'oxydation par l'air des éléments du vin. *Société des sciences physiques et naturelles de Bordeaux*, 1922-1923.
10. — L'anhydride sulfureux et la tenue des vins blancs en bouteilles. *Annales des falsifications*, mars 1923 et juill.-août 1923.
11. — Nouvelle contribution à l'étude des troubles par réduction dans les vins blancs. *Annales des falsifications*, mai 1930, p. 293.
- 11 bis. — Oxydation et aération des vins en fûtaille. IV^e Congrès de chimie. *Chimie et Industrie*, 1925.
12. DUCLAUX. — Sur la manière colorante du vin. *Annales de chimie*, 1874, p. 408.
13. — Sur le vieillissement des vins. *Annales de l'Institut Pasteur*, 7, 1893, p. 537.
14. FABRE et BRÉMOND. — Sur la casse blanche. *Annales des falsifications*, avril 1927, p. 243.
15. FERRÉ. — L'eau oxygénée en vinification. *Annales des falsifications*, 1920, p. 475.
16. FONZÈS-DIACON. — Sur la casse blanche. *Revue de viticulture*, 1917, p. 122.
17. GAYON. — Sur la pasteurisation des vins nouveaux. *Revue de viticulture*, 11 juin 1903, p. 673.
18. GAYON et MILLARDET. — Le cuivre dans la récolte des vignes soumises à divers procédés de traitement du mildew par les composés cuivreux. *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, novembre 1885 et décembre 1886.

19. GAYON et DUBOURG. — Recherches sur la vitalité des levures. *Revue de viticulture*, 1912, 2, p. 5.
20. GELOSO. — Relation entre le vieillissement des vins et leur potentiel d'oxydo-réduction. *Annales de brasserie*, 23 fév. et 10 mars 1931, 10 et 23 mai 1931.
21. GENEVOIS. — Sur la fermentation et la respiration chez les végétaux chlorophylliens. *Revue générale de botanique*, 1928.
22. GRANCHAMP. — Action de l'oxygène gazeux dans les vins. *Chimie et Industrie*, sept. 1923.
23. GRELOT. — Action des métaux sur les vins traités par l'acide sulfureux. *Annales des falsifications*, 1922, p. 326.
24. HUGHES. — Sur la teneur en fer des vins de l'Hérault. *Annales des falsifications*, juill.-août 1929.
25. KAYSER et DEMOLON. — Influence de l'aération sur la formation des produits volatils dans la fermentation alcoolique. *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 11 janv. 1900, et *Revue de viticulture*, 1909, 1, p. 61.
26. LABORDE. — Sur la casse oxydasique. *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 14 déc. 1896, 26 juill. 1897, 24 mars 1902, 13 juill. 1902.
27. — Conservation des vins blancs liquoreux de la Gironde par une méthode nouvelle. *Revue de viticulture*, 28 nov. 1907, p. 396.
28. — Etude sur les matières tannoides du vin, matière colorante et œnotanin. *Revue de viticulture*, 1910.
29. — Emploi de l'anhydride sulfureux liquide en vinification. *Revue de viticulture*, 9 juill. 1914, p. 34.
30. — Vieillissement des vins. *Mémoires de la société des sciences physiques et naturelles de Bordeaux*, 1916-1918.
31. — Sur la casse blanche. *Annales des falsifications*, 1917, p. 303.
32. — Contribution à l'étude des aldéhydes du vin. *Annales de l'Institut Pasteur*, XXX, 4, n° 3, mai 1917.
33. LIERME et BAILLOT d'ESTIVAUX — Le louchissement des vins blancs en bouteilles. *Comptes rendus du premier Congrès international de la vigne et du vin*, 21-24 juin 1928, p. 107.
- 33 bis. LUMIÈRE et SEYEWETZ. — Sur les antioxygènes. *Bulletin de la Société chimique de France*, oct. 1903, p. 444.
34. MALVEZIN. — Dosage des sels ferreux dans les vins blancs. *Annales des falsifications*, juill.-août 1930.
35. MATHIEU. — La chimie et l'œnologie. *Chimie et Industrie*, 1925.
- 35 bis. — La filtration des vins. *Chimie et Industrie*, avril 1922.
36. MOREAU et VINET. — Vinification rationnelle des raisins blancs. *Imprimerie des sciences agricoles*, Paris, 1929.
37. MOUREU et DUFRAISSE. — Sur le mécanisme de l'action antioxygène. *Bulletin de la Société chimique de France*, mars 1922, p. 224, et avril 1924, p. 424.
38. MYAMOTO. — La vitesse d'oxydation du sulfite de sodium et la vitesse de dissolution de l'oxygène dans l'eau. *Journal of Science Hiroshima University*, 1931, p. 123.
39. PASTEUR. — Etudes sur le vin. 1866.
40. — Etudes sur la bière, 1876.
41. RIBÉREAU-GAYON. — Sur certains troubles accidentels des vins blancs, *Procès-verbaux de la Société des sciences physiques et naturelles de Bordeaux*, 12 janv. 1928.
42. — Sur certaines relations entre l'oxygène et le vin. *Procès-verbaux de la Société des sciences physiques et naturelles de Bordeaux*, juin 1929.

- 43. — Sur certains troubles des vins blancs. *Feuille vinicole*, 13 déc. 1928.
 - 44. — Dosage rapide du fer dans les vins blancs. *Annales des falsifications* nov. 1929.
 - 45. — L'usage du matériel en cuivre dans la manutention des vins blancs est-il un facteur de mauvaise tenue ? *Revue de viticulture*, 1929, p. 277.
 - 46. — Emploi rationnel de l'acide sulfureux contre les refermentations. *Comptes rendus du 1^{er} Congrès international de la vigne et du vin*, 21-24 juin 1928.
 - 47. — Le fer et le cuivre dans les vins blancs. *Annales des falsifications*, nov. 1930, et *Société des sciences physiques et naturelles de Bordeaux*, déc. 1930.
 - 48. SCHÜTZENBERGER. — Sur le dosage de l'oxygène libre. *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, LXXV, 1872, p. 879.
 - 49. TRILLAT et SAUTON. — L'aldéhyde acétique dans les vins. Origine et effet. *Annales de l'Institut Pasteur*, 1908.
 - 50. VENTRE. — Du rôle de l'acidité réelle dans la préparation et la conservation des vins. *Annales de l'Ecole nationale de Montpellier*, nouvelle série, t. XVIII, p. 89.
 - 51. WARBURG. — Ueber die Katalytischen Wirkungen der lebendigen substanz Berlin, Springer, 1928.
 - 52. WILLSTATTER et ZÖLLINGER. — Sur les colorants du raisin et de la myrtille. *Liebigs Annalen der chemie*, t. 408, 3 nov. 1914; t. 412, 15 fév. 1916.
 - 53. WURMSER. — Oxydations et réductions. *Presses universitaires de France*, 1930.
-

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	5
CHAPITRE PREMIER. — Méthodes de dosage	9
§ I. — Dosage de l'oxygène en dissolution dans un vin.....	9
a) Méthode physique par extraction	9
b) Méthode chimique par l'hydrosulfite	11
§ II. — Détermination de la quantité d'oxygène absorbé par un vin pendant un certain temps d'exposition à l'air	13
a) Analyse des gaz	14
b) Méthode manométrique	15
CHAPITRE II. — Dissolution de l'oxygène dans le vin.....	17
§ I. — Dissolution de l'oxygène dans certaines conditions expérimentales.....	17
a) Transvasements	17
b) Agitation dans l'air	18
c) Influence du gaz carbonique	18
d) Exposition prolongée à l'air	19
§ II. — Dissolution de l'oxygène dans les conditions de la pratique.....	20
a) Soutirage	20
b) Mise en bouteilles	21
c) Transvasements divers	22
d) Exposition prolongée à l'air	23
e) Garde en fûts de bois	23
f) Garde en bouteilles	26
CHAPITRE III. — Vitesse d'oxydation du vin. Ses facteurs	28
§ I. — Technique hydrosulfite	28
§ II. — Influence de la nature et de la composition du vin	30
a) Déterminations par la technique hydrosulfite	30
b) Déterminations manométriques	33
c) Effet antioxygène de l'acide sulfureux	33
§ III. — Influence catalytique des sels métalliques	34
a) Déterminations sur des solutions	35
b) Déterminations sur des vins	36
§ IV. — Influence du tanin dans l'oxydation des vins. Son effet antioxygène.....	37
a) Déterminations sur des solutions	38
b) Déterminations sur des vins	39
§ V. — Influences diverses	40
a) Influence de la température	40
b) Influence de la lumière	41
c) Influence de la pasteurisation	41

	Pages
CHAPITRE IV. — Corps intermédiaires de l'oxydation du vin	43
§ I. — Présence de corps oxydants intermédiaires au cours de l'oxydation des vins	43
a) Caractérisation des oxydants intermédiaires	43
b) Nature des oxydants intermédiaires	45
c) Dosage rapide des oxydants intermédiaires	46
d) Conditions de formation des oxydants intermédiaires	47
e) Application à la technique hydrosulfite	49
§ II. — Intervention des ions métalliques dans l'oxydation des vins blancs.	50
a) Dosage du fer	50
b) Variations des teneurs en ions ferriques et cuivriques	52
c) Relations entre les teneurs en ions maximum et la vitesse d'oxy- dation	53
d) Effets catalytiques comparés du fer et du cuivre	55
e) Remarques sur le potentiel d'oxydation-réduction	56
§ III. — Autres observations concernant les corps intermédiaires	58
CHAPITRE V. — Substances oxydables du vin	60
§ I. — Recherches des substances oxydables du vin.....	60
a) Application de la méthode manométrique	61
b) Application de la technique hydrosulfite	62
c) Application de l'analyse directe	63
d) Application de l'analyse organoleptique	63
§ II. — Etude sur le colorant des vins rouges	64
§ III. — Oxydation de l'acide sulfureux	67
a) Cas des vins qui en contiennent à l'état libre	67
b) Cas des vins qui n'en contiennent qu'à l'état combiné	71
CHAPITRE VI. — Rôle et conditions des oxydations au cours du vieillissement.	72
§ I. — Effets passagers de l'oxygène. Event	72
§ II. — Rôle de l'oxygène au cours du vieillissement en fûts	76
§ III. — Conditions des oxydations en fûts de bois	78
§ IV. — Conditions du vieillissement en bouteilles	82
CHAPITRE VII. — Oxydations et réductions des sels métalliques en excès.	
Précipitation du fer par oxydation	85
§ I. — Schéma des mécanismes des précipitations des sels métalliques en excès par oxydation ou réduction	86
Conséquences pratiques	87
§ II. — Origine des sels métalliques contenus dans le vin	88
§ III. — Précipitation du fer par oxydation, Casse phosphato-ferrique	90
a) Equilibre entre les ions ferreux et les ions ferriques	91
b) Influence de la teneur en fer	91
c) Influence de la forme chimique du fer sur la casse ferrique	92
d) Dosage du fer complexe	94
e) Conditions de formation du fer complexe	94
f) Influence de la teneur en cuivre sur la casse ferrique	96
g) Influence de l'acide sulfureux sur la casse ferrique	98
h) Influence de l'acidité réelle sur la casse ferrique	99
i) Influence de la garde en fûts	100
j) Influence de la filtration et du collage.....	101
k) Elimination du fer	102

	Pages
CHAPITRE VIII. — Précipitation du cuivre par réduction. Casse cuivreuse....	103
a) Caractères extérieurs et facteurs	103
b) Eléments essentiels des troubles et des dépôts	104
c) Constitution des troubles et des dépôts	105
d) Mécanisme de la casse cuivreuse	106
e) La précipitation du sulfure de cuivre est limitée	109
f) Application du chauffage au traitement de la casse cuivreuse	111
g) Réduction de l'ion cuivrique	114
h) Dosage simple du cuivre dans les vins blancs	115
i) Réductions proprement dites	116
CONCLUSIONS	117
BIBLIOGRAPHIE	121

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ :

La structure des cristaux déterminée au moyen des rayons X.

Vu :
Le Doyen,
G. DUPONT.

Vu et permis d'imprimer :
Bordeaux, le 9 novembre 1931.
Le Recteur de l'Académie,
F. DUMAS.

